



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

**CARACTERIZAÇÃO E MELHORAMENTO DE BIO-ÓLEO
PROVENIENTE DE SEMENTE DE GOIABA–*Psidium guajava* L.**

JUCIARA DOS SANTOS NASCIMENTO

São Cristóvão, SE

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
REDE NORDESTE DE BIOTECNOLOGIA – RENORBIO
PONTO FOCAL: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

JUCIARA DOS SANTOS NASCIMENTO

Tese apresentada ao programa RENORBIO, como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
título de Doutor em Biotecnologia.

ORIENTADORA: Prof.^a Dr.^a LISIANE DOS SANTOS FREITAS

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. ANDRÉ LUIS DANTAS RAMOS

São Cristóvão - SE
2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

N244c Nascimento, Juciara dos Santos
Caracterização e melhoramento de bio-óleo proveniente de semente de *goiaba-Psidium guajava* L. / Juciara dos Santos Nascimento ; orientadora Lisiane dos Santos Freitas. – São Cristóvão, 2016.
125 f. : il.

Tese (doutorado em Biotecnologia) – Rede Nordeste de Biotecnologia – RENORBIO, Universidade Federal de Sergipe, 2016.

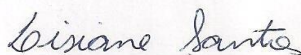
1. Biotecnologia – Aplicações industriais. 2. Goiaba – Semente. 3. Pirólise. 4. Biomassa. 5. Catalisadores. I. Freitas, Lisiane dos Santos, orient. II. Título.

CDU 606:62

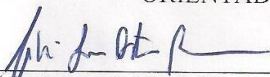
**CARACTERIZAÇÃO E MELHORAMENTO DE BIO-ÓLEO
PROVENIENTE DE SEMENTE DE GOIABA – *Psidium guajava* L.**

Tese de Doutorado apresentada à Rede Nordeste de Biotecnologia, na área de concentração em Biotecnologia de produtos naturais, na linha de pesquisa de Química Analítica na Universidade Federal de Sergipe (ponto focal Sergipe) como um dos pré-requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Biotecnologia.


BANCA EXAMINADORA




Prof. Dr.^a Lisiane dos Santos Freitas, UFS/DQI
ORIENTADORA



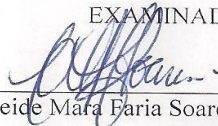
Prof. Dr.^o André Luis Dantas Ramos, UFS/NEAM
CO-ORIENTADOR



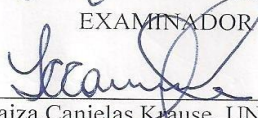
Prof. Dr.^o Gabriel Francisco da Silva, UFS/NUPETRO
EXAMINADOR



Prof. Dr.^o Daniel Pereira da Silva, UFS/DEPRO
EXAMINADOR



Prof. Dr.^a Cleide Mara Faria Soares, UNIT/ITP
EXAMINADOR



Prof. Dr.^a Laiza Canielas Krause, UNIT/ITP
EXAMINADOR

São Cristóvão - SE
Maio, 2016

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus e às pessoas mais próximas que fizeram parte, dia a dia da realização do mesmo: Jucilene Santos, Maria Eduarda Xavier, Maria Fernanda Xavier e Jacqueline Xavier. Mulheres da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me manter sempre firme e determinada frente aos diversos obstáculos, me rodear de familiares e amigos e me fazer enxergar o lado bom em todas as situações Sem vocês não sou nada.

Aos meus orientadores André Ramos e em especial a Lisiane Freitas pela confiança, inspiração no amadurecimento dos meus conhecimentos, valiosa formação científica, amizade, incentivo, conceitos que me levaram à execução desse trabalho. Ufaa!!! Muitos anos.

Aos colegas do LCP que tornaram a caminhada mais agradável, Roberta Menezes, Jorge Cardoso, Aglaéverton Santos e Nilmara Numes, pelo convívio, pela amizade, simpatia e acima de tudo pela grande contribuição em todo esse trabalho.

Aos agregados e amigos, Mônica Cardoso, Renan Lira, Ingrid Carvalho, Schnaider Silva, Dayara Ávila, Fabrício Santana, Valéria Oliveira, Tarciane Souza, Édica Oliveira, Priscila Santana e Carla Bery pelo convívio agradável.

Aos meus irmãos pelo incentivo e apoio, especialmente a minha irmã Jacqueline Xavier, que por muitas vezes vibrou com a minha vitória. A toda minha família pelo apoio e torcida. Aos meus pais Jucilene Santos e José Nascimento, que souberam com paciência compreender os momentos de ausência em função do tempo dedicado ao doutorado. A todos que direta e indiretamente participaram desta etapa da minha vida.

Ao meu namorado Vilton Ricardo, pela paciência, apoio e estímulo de sempre, tão necessários apesar do pouco tempo de convívio.

À Universidade Federal de Sergipe (UFS) por fornecer suporte institucional e instalações para o trabalho experimental.

À Capes, Cnpq e Fapitec pelo apoio financeiro.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo utilizar resíduos (sementes) de goiaba como biomassa para produção de bio-óleo via pirólise convencional. A biomassa apresentou teor de umidade de $3,49 \pm 0,03$ %, alto teor de carbono (67,04 %), nitrogênio (3,96 %), oxigênio (22,86 %), hidrogênio (6,18 %), poder calorífico ($24,69 \text{ MJ kg}^{-1}$), teor de cinzas ($0,76 \pm 0,02$ %), proteínas ($11,81 \pm 0,36$ %), fibras ($11,78 \pm 0,45$ %), óleo ($11,78 \pm 0,45$ %), celulose (48,71 %), hemicelulose (11,52 %) e lignina (10,12 %). A curva termogravimétrica da amostra apresentou cerca de 90% de perda da massa na temperatura de 450 °C. A biomassa foi utilizada em dois reatores (quartzito e inox) para a produção de bio-óleo. Os experimentos preliminares realizado em reator de quartzo avaliaram as condições: temperatura (500 a 700 °C), massa da amostra (5 e 11 g) e tempo de pirólise (5 e 10 min), com fluxo de 1 mL min^{-1} . A melhor condição no reator de quartzito foi 500 °C, 11 g de semente e com o tempo de coleta de 5 min, com 17,1 % de rendimento de bio-óleo. Em sequência, foram realizados os experimentos no reator de aço, com temperatura de pirólise (500 °C) e fluxo (1 mL min^{-1}) constantes e as seguintes variáveis: massa da amostra (10 e 20 g), granulometria (semente inteira e semente moída) e sais (K_2HPO_4 e K_3PO_4). A melhor condição no reator de inox foi com 20 g de amostra, semente moída e sem adição de sal, obtendo 23,94 % de rendimento de bio-óleo. Uma vez obtido o bio-óleo, este foi submetido a extrações líquido líquido em um funil de decantação de 250 mL, utilizando diclorometano (DCM) (60 mL) para separação da fase orgânica (bio-óleo) e fase aquosa. Para a realização do melhoramento com molécula modelo (fenol), usou-se diisobutileno como reagente e como catalisadores ácido sulfúrico, Amberlyst (A-15) e zircônia sulfatada. As condições para a realização do melhoramento foram temperatura (120 a 180 °C), razão molar (1:1 a 1:5) e percentual de catalisador (1 a 5 % m/m), onde a melhor conversão de produtos foi com 150 °C, com razão de 1:3, e 3 % de Amberlyst (A-15) com 99,8 % de conversão de produtos. Com a melhor condição citada anteriormente, foi realizado o melhoramento com o bio-óleo originado do reator de aço. Os bio-óleos (reator de quartzito e aço) foram analisados por infravermelho, termogravimetria e GC/MS, após a identificação dos compostos por cromatografia, o bio-óleo do reator de aço nas condições de 20 g de amostra, semente moída e 10 % K_3PO_4 , apresentou uma maior quantidade de compostos fenólicos, sendo este utilizado no melhoramento.

ABSTRACT

The present work had as objective to use guava residues (seeds) as biomass for the production of bio-oil through conventional pyrolysis. The biomass presented a moisture content of 3.49 ± 0.03 %, high carbon content (67.04 %), nitrogen (3.96 %), oxygen (22.86 %), hydrogen (6.18 %), protein content (11.81 ± 0.36 %), fiber (11.78 ± 0.45 %), calorific power (24.69 MJ kg^{-1}), ash content (0.76 ± 0.02 %), oil (11.78 ± 0.45 %), cellulose (48.71 %), hemicellulose (11.52 %) and lignin (10.12 %). The thermogravimetric curve of the sample amounts to 90 % of mass loss at 450 °C. The biomass was used in two reactors (quartz and inox) for the production of bio-oil. Preliminary, the experiments in a quartz reactor evaluated the conditions: temperature (500 to 700 °C), sample mass (5 and 11 g) and pyrolysis time (5 and 10 min) with flow 1 mL min^{-1} . The best condition in the quartz reactor was 500 °C, 11 g of seed with the collection time of 5 min and 17.1 % of bio-oil yield. The following experiments were carried out in the steel reactor with constants pyrolysis temperature and flow, 500 °C and 1 mL min^{-1} , respectively. Also, the following variables: sample mass (10 and 20 g), granulometry (seed entire and grain) and salts (K_2HPO_4 and K_3PO_4). The best condition in the stainless steel reactor was 20 g of sample, ground seed and without addition of salt, obtaining 23.94 % of bio-oil yield. Since the bio-oil was obtained, it was submitted to liquid-liquid extractions in a 250 mL separating funnel using dichloromethane (DCM) (60 mL) to separate the organic phase (bio-oil) and aqueous phase. For the improvement with model molecule (phenol), diisobutylene was used as reagent and sulfuric acid, Amberlyst (A-15) and sulfated zirconia as catalysts. The conditions for the enhancement were temperature (120 to 180 °C), molar ratio (1: 1 to 1: 5) and percentage of catalyst (1 to 5% w / w), where the best product conversion was gotten with 150 °C, 1: 3 ratio and 3 % Amberlyst (A-15) yielding 99.8 % product conversion. From the last condition cited above the improvement was made with the bio-oil obtained from the steel reactor. The bio-oils (quartz and steel reactor) were analyzed by infrared, thermogravimetry and GC / MS. After the identification of the compounds by chromatography, the bio-oil from steel reactor (under the conditions: 20 g of sample, ground seed and 10 % K_3PO_4), showed greater quantity of phenolic compounds being then used in the improvement.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	16
1.1 - Objetivo Geral	18
1.2 - Objetivos Específicos	18
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 - Biomassa	20
2.2 - Biomassa Lignocelulósica	21
2.2.1 - Celulose	22
2.2.2 - Hemicelulose	23
2.2.3 - Lignina	24
2.3 - Fontes da Biomassa	26
2.3.1 - Resíduos Agroindustriais	26
2.3.2 - Goiaba	27
2.3.3 - Resíduo de Goiaba	29
2.4 - Processos de Conversões da Biomassa	29
2.4.1 - Pirólise	31
2.5 - Produtos da Pirólise e Suas Aplicações	34
2.5.1 - Biogás	34
2.5.2 - Biocarvão	34
2.5.3 - Bio-Óleo	35
2.6 - Melhoramento do Bio-Óleo	40
2.6.1 - Pirólise Catalítica	40
2.7 - Biorrefinarias	44
3 - PARTE EXPERIMENTAL	47
3.1 - Reagentes	47
3.2 - Preparo da Amostra	47
3.3 - Caracterização da Semente de Goiaba	47
3.3.1 - Teor de Umidade	47
3.3.2 - Teor de Óleo	48
3.3.3 - Teor de Cinzas	48
3.3.4 - Teor de Proteínas	49

3.3.5 - Análise Elementar (CHN)	49
3.3.6 - Poder Calorífico (HHV).....	49
3.3.7 - Teor de Fibra Bruta	50
3.3.8 - Teor de Celulose, Hemicelulose e Lignina	50
3.3.9 - Análises Termogravimétricas	51
3.3.10 - Análises de Infravermelho	51
3.4 - Pirólises.....	51
3.4.1 - Descrição do Sistema para Testes Preliminares de Pirólise Realizado em Reator de Quartzo.....	51
3.4.1.1 - Procedimentos de Pirólises em Reator de Quartzo	51
3.4.2 - Descrição Sistema de Pirólise em Reator de Aço Inox Montado Para a Produção de Bio-Óleo	53
3.4.2.1 - Procedimentos de Pirólises em Reator de Aço Inoxidável.....	53
3.5 - Caracterização da Fração Líquida.....	55
3.5.1 - Coleta dos Bio-Óleos	55
3.5.2 - Extração Líquido-Líquido (ELL) do Bio-Óleo do Reator de Quartzo.....	56
3.5.3 - Extração Líquido-Líquido (ELL) do Bio-Óleo do Reator de Aço Inoxidável.....	56
3.5.4 - Análises de Infravermelho	56
3.5.5 - Análises Termogravimétricas	56
3.5.6 - Análises via Cromatografia gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS) .	57
3.6 - Testes de Melhoramento (<i>Upgrading</i>).....	58
3.6.1 - Preparação dos Catalisadores	58
3.6.2 - Reações de Alquilação do Fenol com Diisobutileno	59
3.6.3 - Reações de Melhoramento com Diisobutileno	61
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 - Caracterização da Biomassa.....	64
4.1.1 - Análise Elementar (CHN)	64
4.1.2 - Teor de Cinzas	65
4.1.3 - Teor de Óleo.....	66
4.1.4 - Teor de Proteínas	67
4.1.5 - Teor de Umidade.....	67
4.1.6 - Análise do Teor de Fibra, Celulose, Hemicelulose e Lignina	67

4.1.7 - Termogravimetria (TG).....	68
4.1.8 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	70
4.2 - Pirólise da Semente de Goiaba no Reator de Quartzo.....	71
4.2.1 - Rendimentos da Pirólise.....	72
4.3 - Caracterização do Bio-Óleo Produzido no Reator de Quartzo	73
4.3.1 - Análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	73
4.3.2 - Análise de Termogravimetria (TG).....	75
4.3.3 - Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS).....	77
4.4 - Pirólise da Semente de Goiaba no Reator de Aço Inox	81
4.4.1 - Rendimentos da Pirólise.....	81
4.5 - Caracterização do Bio-Óleo Produzido em Reator de Aço Inox	83
4.5.1 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..	83
4.5.2 - Termogravimetria (TG).....	84
4.5.3 - Análise de Compostos Orgânicos por Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS)	86
5 - MELHORAMENTO (<i>UPGRADING</i>)	92
5.1 - Escolha do Catalisador Para a Alquilação de Fenol com Diisobutileno.....	92
5.2 - Melhoramento do Bio-Óleo	94
5 - CONCLUSÕES	97
7 - REFERÊNCIAS.....	100
ANEXO I.....	117
ANEXO II	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fonte de biomassa (BRAGA, 2012).....	21
Figura 2: Estrutura lignocelulósica: cadeias de celulose envolvidas por hemicelulose e lignina (PEREIRA Jr. <i>et al.</i> , 2008).....	22
Figura 3: Estrutura química da celulose (FENGEL e WEGNER 1989).....	22
Figura 4: Açúcares e ácidos que compõem a estrutura da hemicelulose (GÍRIO <i>et al.</i> , 2010).	24
Figura 5: Constituintes da lignina (a) Guaiacol, (b) Siringol e (c) Hidroquinona (SALIBA <i>et al.</i> , 2001).	25
Figura 6: Fragmento da estrutura da lignina com hidrocarbonetos aromáticos (XU <i>et al.</i> , 2014).....	25
Figura 7: Fruto da goiabeira. (Fonte: http://www.saudedica.com.br/os-11-beneficios-da-goiaba-para-saude/).	28
Figura 8: Semente de goiaba. (Fonte: próprio autor)	29
Figura 9: Esquema da conversão da biomassa (Fonte: http://www.eubia.org/index.php/about-biomass/conversion-routes).....	30
Figura 10: Reações que ocorrem durante o processo de pirólise da biomassa lignocelulósica.	42
Figura 11: Fluxograma geral dos procedimentos utilizados na semente de goiaba.....	46
Figura 12: Esquema completo do forno de pirólise rápida do sistema utilizado Moraes <i>et al.</i> , 2012.....	52
Figura 13: Esquema completo do forno de pirólise rápida com o reator de aço inoxidável... 54	
Figura 14: Vista frontal (a) detalhamento da parte superior (b) do reator de aço inox utilizado no trabalho.....	60
Figura 15: Curva termogravimétrica da semente de goiaba.....	69
Figura 16: Espectro de reflectância da semente de goiaba previamente seca.....	71
Figura 17: Espectros de infravermelho dos bio-óleos em reator de quartzo.....	74
Figura 18: Curvas termogravimétricas das amostras dos bio-óleos de semente de goiaba. ...	76
Figura 20: Cromatogramas de Íons Totais (TIC) expandidos dos bio-óleos da semente de goiaba (1ª região).	78
Figura 21: Cromatogramas de Íons Totais (TIC) expandidos dos bio-óleos da semente de goiaba (2ª região).	79

Figura 22: Área percentual e compostos presente nos bio-óleos obtidos através da semente de goiaba.	80
Figura 23: Espectros de infravermelho dos bio-óleos.....	83
Figura 24: Curvas termogravimétricas das amostras dos bio-óleos de semente de goiaba. ...	84
Figura 25: Cromatogramas de Íons Totais (TIC) dos bio-óleos da semente de goiaba.	86
Figura 26: Cromatogramas de Íons Totais (TIC) expandidos dos bio-óleos da semente de goiaba (1ª região).	87
Figura 27: Cromatogramas de Íons Totais (TIC) expandidos dos bio-óleos da semente de goiaba (2ª região).	88
Figura 28: Cromatogramas dos padrões e da amostra de bio-óleo (Exp. V) na região de 8 a 37 min.....	89
Figura 29: Cromatogramas dos padrões de ácidos e da amostra de bio-óleo na região de 37 a 80 min.....	89
Figura 30: Área percentual e compostos presente nos bio-óleos obtidos através da semente de goiaba.	91
Figura 31: Cromatogramas da reação de alquilação do fenol com diisobutileno no tempo zero e no tempo 120 min de reação.....	93
Figura 32: Cromatogramas comparativos do bio-óleo antes e após o processo de melhoramento.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação da pirólise.....	32
Tabela 2: Exemplos de compostos encontrados no bio-óleo derivados da celulose.....	36
Tabela 3: Exemplos de compostos encontrados no bio-óleo derivados da hemicelulose.....	37
Tabela 4: Exemplos de compostos encontrados no bio-óleo derivados da lignina.....	38
Tabela 5: Exemplos de compostos decorrente da quebra do triglicerídeo.....	39
Tabela 6: Variáveis e condições de pirólise da semente de goiaba realizados no reator de quartzo.....	53
Tabela 7: Variáveis e condições de pirólise da semente de goiaba.....	55
Tabela 8: Condições da análise do bio-óleo do reator de quartzo.....	57
Tabela 9: Condições da análise do bio-óleo do reator de aço inoxidável.	58
Tabela 10: Condições experimentais para o alquilação de fenol com diisobutileno.	60
Tabela 11: Condições da análise das reações de alquilação do fenol.	61
Tabela 12: Condições da análise para os testes de melhoramento do bio-óleo.	62
Tabela 13: Valores da análise elementar (CHN) de diferentes biomassas.....	65
Tabela 14: Teor de celulose, hemicelulose e lignina em sementes de goiaba.	68
Tabela 15: Regiões de frequência, grupos funcionais e classe dos compostos nas sementes de goiaba.	71
Tabela 16: Rendimentos da pirólise da semente de goiaba.....	72
Tabela 17: Relação de funções químicas identificadas preliminarmente em espectros de FTIR do bio-óleo.....	75
Tabela 18: Percentual de perda de massa dos bio-óleos.	77
Tabela 19: Rendimentos pirólise da semente de goiaba.	81
Tabela 20: Relação de funções químicas identificadas preliminarmente em espectros de FTIR do bio-óleo.....	84
Tabela 21: Conversões da reação de alquilação de fenol com diisobutileno utilizando a Amberlyst A-15.....	94

INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

As principais fontes de energia na matriz energética mundial podem ser classificadas como de origem não renováveis (petróleo, gás natural, carvão) e renováveis (hídrica, solar, eólica, biomassa). O petróleo e os demais combustíveis fósseis têm um peso significativo, sendo que o petróleo é a principal fonte de energia utilizada devido às diversas aplicações de seus derivados, dentre eles o combustível. A queima destes combustíveis fósseis está comumente associada ao aumento da concentração na atmosfera de dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), e óxido nitroso (NO_2), que são conhecidos como gases de efeito estufa e consequentemente responsáveis pelo aumento do aquecimento térmico do planeta.

Com aumento da preocupação com as questões ambientais e tendo em vista que as reservas de petróleo tornar-se-ão uma fonte esgotável de energia, países desenvolvidos e em desenvolvimento investem em uma nova e sutil mudança na matriz energética, para tal veem investindo em pesquisas voltadas a produção e utilização de combustíveis oriundos de fontes renováveis de energia, tais como os derivados da biomassa. Dentre as diversas fontes de biomassa, destaca-se a de origem lignocelulósica como uma alternativa viável em função da consolidação da sua tecnologia de conversão, adequando-a para implantação de bioproduto em grande escala.

O termo biomassa inclui plantas e resíduos animais, agrícolas e industriais, que podem ser convertidos em forma de energia através dos processos químicos, mecânicos e termoquímicos (BRIDGWATER, 2012). O seu uso como fonte de energia oferece várias vantagens: apresenta-se como uma das maiores fontes de energia renovável do mundo com 14 % de aproveitamento, em relação a outros tipos de energias renováveis, propiciando um ciclo fechado para o carbono, ou seja, uma grande parte do dióxido de carbono (CO_2) emitido na atmosfera será consumido pela planta em fase de crescimento, apresenta um baixo teor de enxofre e é de fácil transporte (CAPUNITAN e CAPAREDA, 2012; BIRADAR *et al.*, 2014). Os produtos gerados após a conversão da biomassa podem ser utilizados como alternativa nas indústrias química e petroquímica.

Dentre as variedades de biomassa existentes na natureza, os resíduos agroindustriais que têm sido estudado intensamente como uma matéria prima para a produção de energia, uma vez que se encontram disponíveis no meio ambiente e não competem diretamente com a cadeia alimentar, ao contrário do que na produção de biodiesel, a partir das oleaginosas. Dentre alguns exemplos, pode-se citar a palha de cana, casca de arroz, palha de trigo, polpa e sementes de frutas, dentre outros (CAPUNITAN e CAPAREDA, 2012).

Nesse contexto, considerando que o Brasil é um grande produtor de frutas tropicais, a goiabeira, cientificamente conhecida como *Psidium guajava* L., produz um fruto de importância, tanto para as regiões tropicais quanto para as subtropicais, não só devido ao seu valor nutritivo, mas também pela aceitação de consumo *in natura*. O resíduo gerado a partir do processamento desse fruto pode ser utilizado em processos de conversão termoquímica tal como a pirólise, com intenção de propiciar novas alternativas para a sua gestão a partir da produção de energia (GERÇEL, 2011).

A pirólise consiste na decomposição termoquímica da biomassa na ausência de oxigênio para formar produtos sólidos (biocarvão), líquidos (bio-óleo) e gasosos (biogás), apresentando algumas vantagens como alta eficiência de transformação e baixo investimento de produção. Em meio aos produtos formados, o bio-óleo se destaca, pois consiste em uma mistura complexa de compostos orgânicos, obtida através da degradação térmica da celulose, lignina, hemicelulose e outras biomoléculas presentes na biomassa (CAPUNITAN e CAPAREDA, 2012; MORAES *et al.*, 2012).

Devido à elevada complexidade e características físico químicas dos bio-óleos que apresentam alto teor de oxigênio, umidade, acidez, viscosidade e baixo poder calorífico, este produto apresenta baixa estabilidade química. Por esta razão, faz-se necessário o melhoramento (*upgrading*) deste material, que comumente emprega a pirólise catalítica para tal finalidade. Neste processo, são empregados catalisadores durante e/ou após o craqueamento da biomassa, produzindo bio-óleos com características modificadas e melhoradas dentre elas o menor teor de oxigênio e acidez, e o aumento do poder calorífico dos mesmos, o que é de grande interesse para sua utilização para geração de energia. Assim como, por essa via de processo, há a formação de produtos químicos renováveis de interesse para química fina, tais como fenóis e cetonas cíclicas, que são de grande relevância para as indústrias químicas e petroquímicas.

Partindo desse pressuposto, o presente trabalho teve como objetivo principal estudar o processo de pirólise e o efeito de algumas variáveis (granulometria, temperatura, e tempo de pirólise), com a utilização de resíduos de goiaba provenientes da indústria de suco como fonte de biomassa. E, por conseguinte o melhoramento do bio-óleo produzido, empregando ácido sulfúrico, Amberlyst (A-15) e zircônia sulfatada como catalisadores e diisobutileno como reagente para o seu melhoramento.

1.1 - Objetivo Geral

Produção, caracterização e melhoramento do bio-óleo proveniente do resíduo agroindustrial semente de goiaba - (*Psidium guajava* L.).

1.2 - Objetivos Específicos

- Caracterizar as sementes de goiaba usada como biomassa quanto ao teor de umidade, cinzas, óleo, fibra, proteínas, composição elementar (CHN), celulose, hemicelulose e lignina;
- Realizar testes preliminares para produção de bio-óleo por meio da pirólise, variando as condições (temperatura, massa da biomassa e tempo de pirólise);
- Projetar e montar uma unidade de pirólise;
- Otimizar os parâmetros de obtenção do bio-óleo através do processo de pirólise (uso do sal, granulometria, temperatura e tempo de pirólise);
- Caracterizar qualitativamente o bio-óleo oriundo da pirólise por meio da termogravimetria (TG), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS);
- Estudar a influência dos catalisadores com a molécula modelo e seu percentual de conversão em produtos;
- Aplicação de catalisador para o melhoramento do bio-óleo.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Biomassa

A definição de biomassa tem origem grega, onde *bio* significa vida e *maza* significa massa, na qual se refere à madeira, culturas lenhosas, bagaço de cana, resíduos agrícolas, planta aquática, resíduos industriais, resíduos agroindustriais e uma série de outros materiais (DEMIRBAS, 2010). No cenário global a utilização de energia renovável é almejada por ser ambientalmente favorável, estar disponível em grandes quantidades, possuir alta eficiência energética e por emitir gases como o gás carbônico de forma neutra.

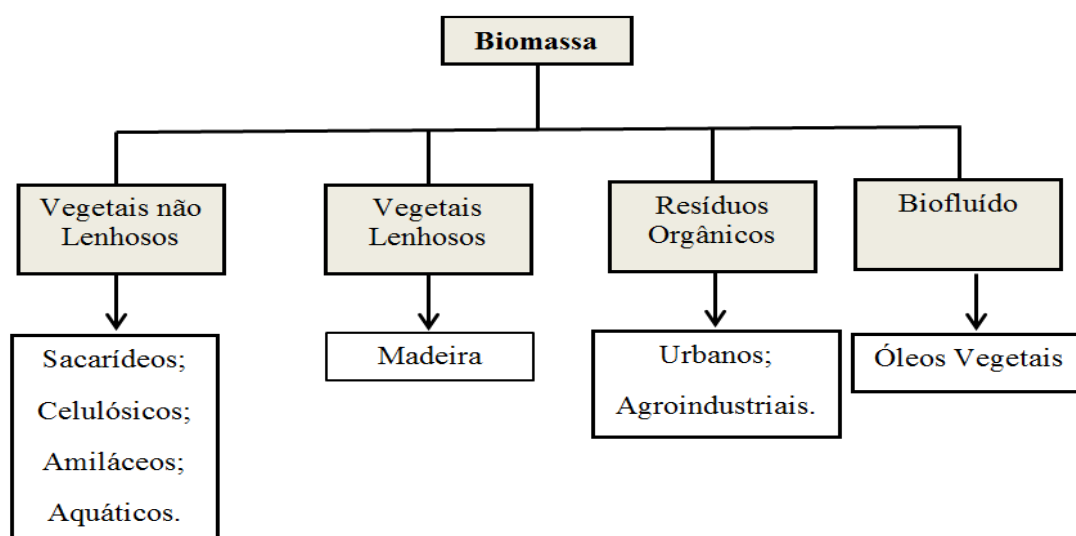
Através da reação da fotossíntese, as plantas convertem o dióxido de carbono e água em carboidratos e oxigênio, aproveitando a energia solar para a produção de nutrientes necessários para formar a parede celular e o seu crescimento. O processo inicial da reação é a conversão de hidrogênio, carbono e o oxigênio do dióxido de carbono para a formação dos formaldeídos e de forma paralela uma série de compostos orgânicos mais estáveis como a hexose (basicamente glicose). A hexose é polimerizada por glucosan e carboidratos que constituem a celulose, lignina e hemicelulose (HUBER *et al.*, 2006; DEMIBRAS, 2010).

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais, composta de fibra celulósica, formada por substâncias macromoleculares que se mantêm unidas por uma matriz constituída de celulose, hemicelulose e lignina, (componentes majoritários) minerais inorgânicos e extrativos orgânicos (CORTEZ *et al.*, 2008 e SANTOS *et al.*, 2012).

Os principais minerais inorgânicos encontrados são cálcio, silício, magnésio, potássio, ferro, alumínio, fósforo e sódio (LEIJENHORST *et al.*, 2016). Nas cinzas as concentrações variam para cada tipo de biomassa, de 1% em madeiras macias até 15 % em biomassa herbácea e resíduos agroindustriais (YAMAN 2004).

Os extrativos orgânicos são as gorduras, ceras, proteínas, alcalóides, compostos fenólicos, açúcares simples, pectinas, mucilagens, gomas, resinas, terpenos, amidos, glicosídeos, saponinas e óleos (MOHAN *et al.*, 2006).

De acordo com a literatura, esta pode ser oriunda de vegetais lenhosos, vegetais não lenhosos, resíduos orgânicos (urbanos e agroindustriais) e biofluidos (óleos vegetais). A **Figura 1** apresenta um fluxograma da biomassa e suas fontes.

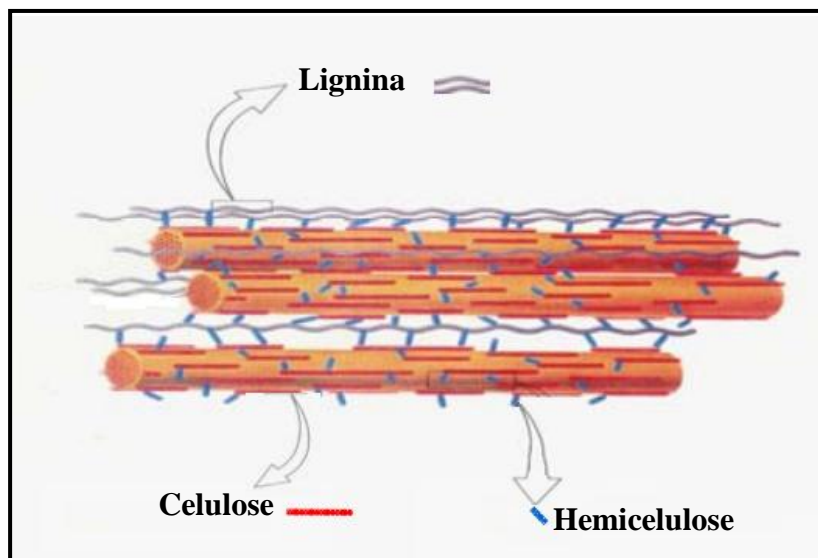
Figura 1: Fonte de biomassa (BRAGA, 2012).

Segundo Kan *et al.* (2016), os principais componentes dos materiais lignocelulósicos são celulose (25 – 50 %), hemicelulose (15 – 40 %), lignina (10 – 40 %) e extrativos (0 – 15 %) em peso. Esses três principais componentes fornecem a biomassa diferentes energias internas e diferente estabilidade térmica (YANG *et al.*, 2006). A variação destes compostos na composição da biomassa depende de diversos fatores como o tipo de vegetal, as condições de crescimento, o tempo de colheita, entre outros.

2.2 - Biomassa Lignocelulósica

Esse tipo de material está ocupando cada vez mais um lugar de destaque e pode ser aproveitado tanto para suprir as necessidades energéticas dos processos, quanto na indústria química orgânica para produção de materiais com alto valor comercial, tais como: polímeros (resinas e filmes), solventes, materiais isolantes, material de construção, plásticos recicláveis dispersantes (SAYGIN *et al.*, 2014). A **Figura 2** apresenta uma estrutura da parede celular da biomassa lignocelulósica que é composta por celulose, hemicelulose e lignina. Sua utilização vem sendo uma fonte renovável de energia e produtos intermediários, a qual corresponde à obtenção de um grande número de produtos e processos.

Figura 2: Estrutura lignocelulósica: cadeias de celulose envolvidas por hemicelulose e lignina (PEREIRA Jr. *et al.*, 2008).

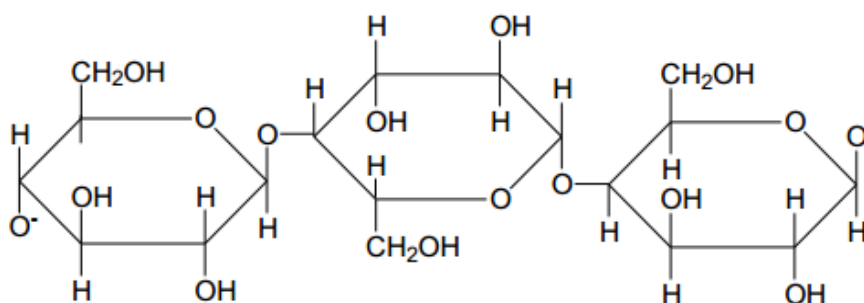


2.2.1 - Celulose

A primeira definição de celulose foi no século XIX, pelo francês Anselme Payen, na qual refere-se a um material resistente e fibroso, obtido através do processo de extração de vários tecidos vegetais (KLEMM *et al.*, 2005).

A celulose é um dos principais componentes da parede celular e corresponde aproximadamente 25 – 50 % da biomassa lignocelulósica, sendo classificado como um homopolissacarídeo, à medida que é composta de um só monômero (glicose). Com essas características, é (YANG *et al.*, 2007). A **Figura 3** representa a estrutura polimérica da celulose.

Figura 3: Estrutura química da celulose (FENGEL e WEGNER 1989).



A glicose é o composto repetitivo da celulose que contém seis grupos de hidroxila que estabelecem tipos de ligações de hidrogênio intra e intermolecular. A celulose tem a

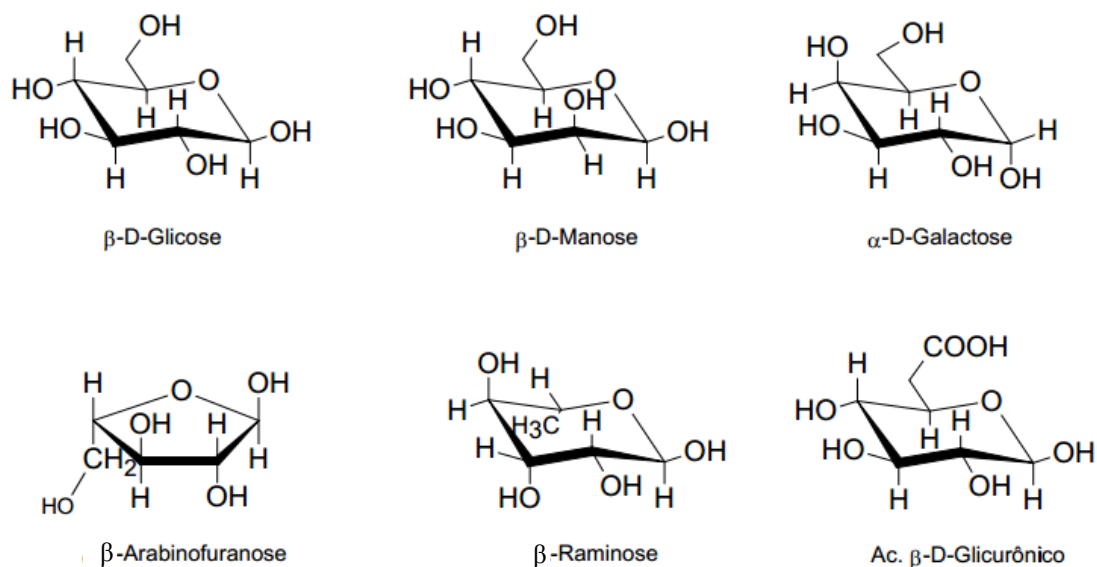
capacidade de formar cristais que a tornam insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, isso devido à presença de ligações de hidrogênio (MOHAN *et al.*, 2006). Sua estrutura forma-se pela união de moléculas de β -D-glicose através de ligações β -1,4-glicosídicas carbono-carbono. São polímeros lineares que formam fibras compactas e compõem a parede celular dos vegetais (PEREIRA Jr. *et al.*, 2008). Dependendo da origem, do tempo de envelhecimento e do grau de degradação, o comprimento das cadeias da celulose pode variar de 1000 a 15000 unidades de glicose (HUBER *et al.*, 2006).

Existe uma forte interação na parede celular devido ao grande número de ligações de hidrogênio, de forma que as ligações intermoleculares são responsáveis pela rigidez e as ligações intramoleculares, entre as estruturas de glicose, formam fibrilas que se encontram ligadas à hemicelulose e à lignina, estruturas altamente ordenadas que se unem paralelamente, formando as fibras de celulose. As fibrilas apresentam duas regiões, uma com elevado grau de cristalinidade, com maior resistência à tração, ao alongamento e a solvatação (absorção de solvente) e outra com menor grau de ordenação, chamadas de regiões amorfas, onde a fibra possui sua maior flexibilidade (VÁSQUEZ *et al.*, 2007).

Existem duas características importantes para a classificação da celulose: o índice de cristalinidade e o grau de polimerização, o primeiro relaciona-se ao número de ligações de hidrogênio entre as cadeias, aumentando sua resistência à hidrólise ácida, alcalina ou enzimática. Já o grau de polimerização é a presença de ligações glicosídicas disponíveis para a ação da celulose e que pode ser determinado como o número médio de monômeros e no peso molecular do polímero. Essas propriedades, juntamente com a lignina, dão origem a uma macromolécula resistente à hidrólise, de forma que a utilização de biomassas lignocelulósicas apresentam desvantagens em algumas aplicações (ARANTES e SADDLER, 2010; SANTOS *et al.*, 2012).

2.2.2 - Hemicelulose

A hemicelulose é o segundo polissacarídeo complexo mais abundante na natureza, com cerca de 20 a 40 % de sua composição na parede celular (PENG e WU, 2011). É um polímero amorfo de baixa massa molecular e menor grau de polimerização do que a celulose, composta de açúcares (heteropolissacarídeos) com cinco átomos de carbono (pentoses), tais como xilose e arabinose, e outros com seis átomos de carbono, tais como a galactose, glicose, manose, e ácido glicurônico, conforme representado na **Figura 4** (GÍRIO *et al.*, 2010).

Figura 4: Açúcares e ácidos que compõem a estrutura da hemicelulose (GÍRIO *et al.*, 2010).

Esse composto encontra-se intercalado às microfibrilas de celulose, permitindo a elasticidade e impedindo que elas se liguem (FERREIRA *et al.*, 2009). A presença de diferentes unidades monoméricas, a variedade de ligações e ramificações contribui para a complexidade da estrutura hemicelulósica e suas diferentes conformações (KOOTSTRA *et al.*, 2009). Apresenta-se como um composto termicamente menos estável em relação lignina, ocorrendo na faixa de 200-350 °C (COLLARD e BLIN, 2014).

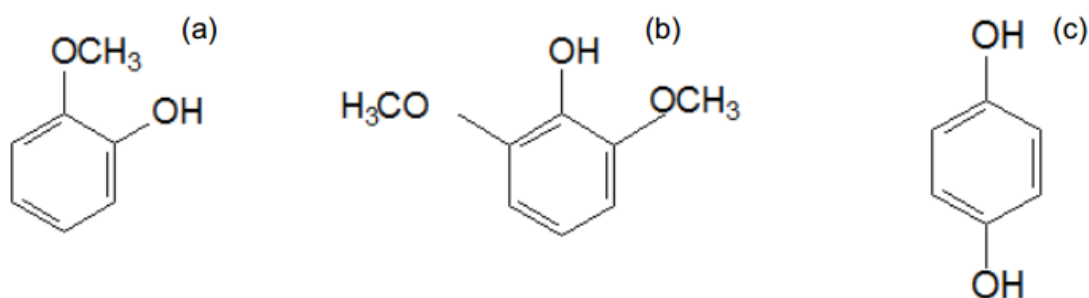
Alguns compostos da hemicelulose têm a função de estabilizar a parede celular através das ligações de hidrogênio com a celulose e ligações covalentes com a lignina, podendo também utilizar-se como energia extracelular, proporcionando um sistema de armazenagem de nutrientes específicos para o seu desenvolvimento e como mecanismo de retenção de água nas sementes (WYMAN *et al.*, 2005).

2.2.3 - Lignina

A lignina é um composto polifenólico de estrutura tridimensional e amorfa, altamente ramificada e resistente a ataques microbiológicos aos tecidos vegetais, possui resistência mecânica, proteção contra os microrganismos e transporte de nutrientes. É uma macromolécula, sendo originada através da síntese do álcool coniferílico, derivado de unidades aromáticas fenil-propano, que se agrupam de forma desordenada. Essas substâncias de fenil-propano monoméricas exibem a estrutura de guaiacol, siringol e hidroquinona

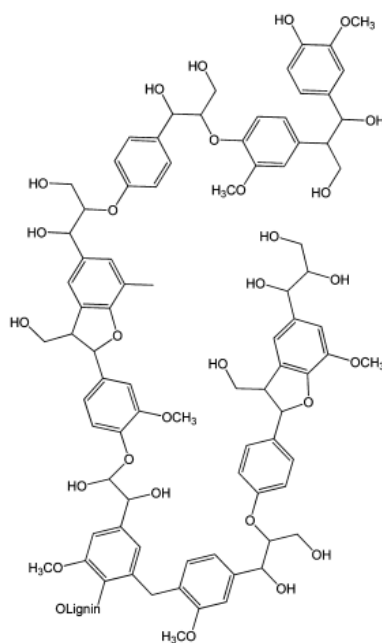
(SALIBA *et al.*, 2001), que estão representadas na **Figura 5**. A sua estrutura é mais complexa do que a celulose e hemicelulose, devido à presença de diversas unidades precursoras e ao grande número de combinações possíveis entre a mesma (YAMAN, 2004; HUBER *et al.*, 2006).

Figura 5: Constituintes da lignina (a) Guaiacol, (b) Siringol e (c) Hidroquinona (SALIBA *et al.*, 2001).



Apresenta-se como o terceiro elemento principal da parede celular, com uma proporção de 10 - 25 %. A lignina é uma molécula orgânica e a maior fonte de carbono de natureza aromática, tornando-se um insumo valioso para as indústrias químicas (PEREIRA *et al.*, 2008). A **Figura 6** representa a estrutura da lignina

Figura 6: Fragmento da estrutura da lignina com hidrocarbonetos aromáticos (XU *et al.*, 2014).



Apresentando diversas funções como rigidez, proteção e agente ligante para os compostos de celulose e hemicelulose, sua função básica é a impermeabilização da parede celular fazendo assim o transporte de água (FENGEL e WEGENER, 1989).

Os resíduos lignocelulósicos ocasionam a contaminação do solo, quando descartados de forma inadequada, disponível em aterros sanitários ou terrenos baldios sem controle, ou simplesmente queimados, poluindo assim a atmosfera, uma forma de aproveitamento é na ração de animais. No entanto, outra aplicação desse resíduo de maneira sustentável e rentável, poderia ser convertida em produtos com alto valor agregados.

2.3 - Fontes da Biomassa

As fontes de biomassa incluem: madeira e seus resíduos, plantações agrícolas e resíduos de seus co-produtos, resíduos sólidos urbanos, resíduos animais, resíduos de processamento de alimentos e plantas aquáticas. Esses resíduos estão disponíveis em grande quantidade no meio ambiente e apresentam uma grande vantagem em não concorrerem com a indústria alimentícia, possuindo assim uma grande quantidade de compostos orgânicos e nutrientes. A biomassa representa a quarta fonte de energia mais utilizada em nível global e a partir dela podem ser produzidos combustíveis sólidos, líquidos e gasosos (STEPHANIDIS *et al.*, 2011).

No contexto do uso de resíduos ou co-produtos gerados nas indústrias, destacam-se os resíduos agroindustriais, no estado de Sergipe existem algumas indústrias de processamento de polpas e sucos que geram resíduos, muitas vezes descartados de forma incorreta, causando inúmeros problemas ao meio ambiente e à saúde da população.

2.3.1 - Resíduos Agroindustriais

Os resíduos agroindustriais muitas vezes apresentam uma dificuldade no processo de decomposição natural, aumentando os impactos ambientais e promovendo a contaminação do solo, água e ar (TANG *et al.*, 2015). Assim, é necessário um estudo de controle na geração residual agroindustrial e o seu reuso para a formação de compostos químicos dependendo da sua composição (NAIME e MENGDEN, 2007). Conforme a NBR 10004 (Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT - 2004), o resíduo no estado semi-sólido e sólido é oriundo dos setores agrícola ou industrial, através de vários processos na indústria alimentícia, produção de álcool, dentre outros.

Os resíduos agroindustriais podem ser obtidos através do processamento de produtos de origem vegetal (frutas, oleaginosas, fibrosas, grãos, madeiras, etc) e origem animal (laticínios, avicultura de corte, aquicultura, etc) apresentando um alto valor energético em sua composição, com potencial para uma possível reutilização (REZZADORI *et al.*, 2012).

No intuito de reduzir os riscos ambientais gerados durante o processo, algumas indústrias têm adotado a Norma ISO 14000. Algumas pesquisas vêm contribuindo para a minimização desses impactos, sugerindo novos subprodutos com alto valor através de novas alternativas para a utilização final.

Devido a grandes variedades de frutas tropicais e a demanda no preparo de alimentos rápidos, tem se intensificado a demanda de atividades agroindustriais. No estado de Sergipe encontram-se indústrias de processamento de polpas e sucos, favorecendo a economia local, mas contribuindo para a geração de resíduos (SANTOS, 2014). Após o processo de despolpamento da goiaba, obtém-se um resíduo composto basicamente por sementes, em torno de 4 a 12 % de massa total dos frutos beneficiados (MANTOVANI *et al.*, 2004).

Segundo Sebastiany *et al.* (2010), para a indústria de polpas e sucos existem especificações para o processo de despolpamento e refino, onde as frutas são selecionadas de acordo com o aspecto de maturação e degradação, rejeitando as que estão fora dos padrões especificados. O resíduo gerado no final do processo pode ser reaproveitável para ração animal e em outros casos são levados para aterros ou lixões pela coleta de limpeza pública, isso ocorre quando as empresas ficam localizadas nos centros urbanos, não dispondo de áreas adequadas e suficientes para o descarte.

2.3.2 - Goiaba

A goiaba é originada nos trópicos americanos, provavelmente entre o México e o Brasil, podendo ser encontrada também na América Tropical, Ásia e algumas regiões da África (PEREIRA, 2008 e CARTRO-VARGAS *et al.*, 2010). A goiabeira (*Psidium guajava* L.), mostrada na **Figura 7**, é distribuída até hoje nas áreas tropicais e subtropicais do mundo. Pertence à família Myrtaceae, que compreende mais de 70 gêneros e 2800 espécies. O gênero *Psidium* apresenta aproximadamente 150 espécies entre as quais se destaca *P. guajava* L., *P. cattleianum* Sabine (araçá doce, araçá-de-praia) e *P. guineense* Swartz (araçá verdadeiro) (PEREIRA, 1995).

Figura 7: Fruto da goiabeira. (Fonte: <http://www.sausedica.com.br/os-11-beneficios-da-goiaba-para-saude/>).



A goiaba possui um alto valor nutritivo, apresentando como composição principal, fenóis, potássio, ácido ascórbico, cobre, ferro, zinco, vitamina A, C e E, carotenoides e β -caroteno. Esta pode variar devido às condições climáticas, temperatura, umidade, composição do solo e o procedimento de colheita (JIMÉNEZ-ESCRIB *et al.*, 2001; SANAL *et al.*, 2004; CORRAL-AGUAYO *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2011). O Brasil apresenta clima e solo favoráveis à produção comercial, o que pode representar um acréscimo da produção agrícola, ampliando a atividade industrial e o potencial de exportação nos mercados interno e externo. Com essas variedades de mercado, sua cultura associa importantes projetos comerciais de fruticultura irrigada no nordeste brasileiro. A goiaba é uma das principais matérias primas utilizadas pela indústria brasileira permitindo seu aproveitamento de diversas formas como, em polpa, néctar, suco, compota, sorvete e doce (GONZAGA NETO e SOARES, 1995; PEREIRA, 2008).

No cenário agrícola mundial de frutas, o Brasil está como o terceiro maior produtor de goiaba. Os maiores consumidores de produtos hortifrutícolas são a União Européia e Estados Unidos, tornando assim, o Brasil o maior exportador (NETO, 2007). Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2013 a produção brasileira de goiaba foi de 349.615 toneladas, sendo que os maiores produtores são: São Paulo e Pernambuco, com 138.058 e 103.69 toneladas, respectivamente. O estado de Sergipe tem uma produção de 7.991 toneladas.

Por ser o maior produtor, o estado de São Paulo retém cerca de 40 % da produção brasileira de goiabas, contribuindo com 30 % da área colhida (AGRIANUAL, 2013). O resíduo gerado após as etapas de despulpamento e lavagem com água clorada é composto principalmente por sementes na proporção de 4 a 12 % de massa total de frutos beneficiados (SOUZA *et al.*, 2011). A reutilização desse resíduo é de grande importância, tanto para o

meio ambiente como para o setor químico, onde o produto gerado apresenta compostos de diferentes classes químicas.

2.3.3 - Resíduo de Goiaba

As indústrias de processamento de polpas recebem investimentos na parte de processamento, gerando assim grandes quantidades de resíduos, os quais, em muitos casos, são considerados custos operacionais para as empresas ou fonte de contaminação ambiental (SEBASTIANY *et al.*, 2010). No entanto algumas unidades processadoras tentam minimizar os impactos, destinando esses resíduos a ração animal e realizando parceria com instituições de pesquisa, potencializando o seu reaproveitamento.

Após o despolpamento das frutas, um subproduto gerado é composto principalmente por casca, sementes e bagaço. Segundo Mantovani *et al.*, 2004, montaram que o processamento de goiaba produz resíduo na proporção de 4 a 12 % da massa total dos frutos beneficiados. Uma alternativa que pode ser perfeitamente bem sucedida para a indústria química seria a utilização dessa biomassa (semente de goiaba) para obtenção de compostos químicos, agregando-lhe um valor comercial futuramente. A **Figura 8** representa a semente de goiaba devidamente seca.

Figura 8: Semente de goiaba. (Fonte: próprio autor)

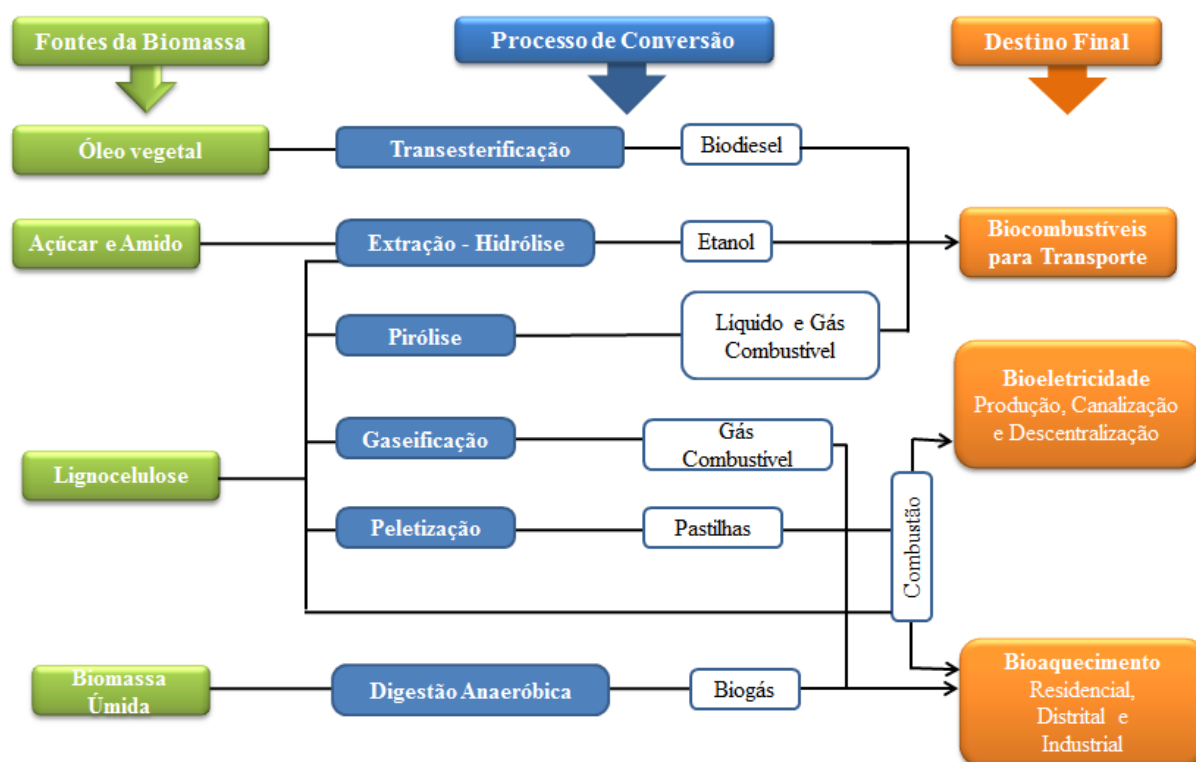


2.4 - Processos de Conversões da Biomassa

Para a transformação de produtos de alto valor comercial, faz-se necessário a conversão da biomassa utilizando tecnologias específicas e altamente consolidadas, por meio de processos termoquímicos e biológicos (BRIGDWATER, 2012; KIM *et al.*, 2013). A

Figura 9 esquematiza os principais processos de conversão da biomassa, seus respectivos produtos e possíveis aplicações. Os processos convertem a biomassa através de reações químicas, divididos em processos bioquímicos (digestão anaeróbia, fermentação e extração mecânica) e termoquímicos (gaseificação, liquefação, combustão e pirólise), sendo que cada um desses processos, com seus equipamentos específicos, produzem produtos diferentes, sólidos, líquidos e gasosos (UCAR e OZKAN, 2008).

Figura 9: Esquema da conversão da biomassa (Fonte: <http://www.eubia.org/index.php/about-biomass/conversion-routes>).



A combustão é um processo termoquímico da biomassa, sendo classificada como uma tecnologia comercial bem fundamentada, utilizada em países desenvolvidos e mais industrializados, resolvendo assim os problemas de estocagem de resíduos, sendo muito aplicada para fins energéticos em caldeiras e turbinas. Em contrapartida, o processamento bioquímico é geralmente muito seletivo e produz um pequeno número de produtos com baixos rendimentos (MOHAN *et al.*, 2006).

Os processos de liquefação e pirólise da biomassa são os únicos que obtêm os produtos na forma líquida. A liquefação é um tipo de hidrogenação onde a biomassa é misturada com um solvente, na presença ou na ausência do catalisador, em altas pressões e temperaturas moderadas, obtém-se um líquido viscoso que pode ser utilizado como

combustível em fornos (HUBER *et al.*, 2006). O bio-óleo obtido nesse processo apresenta características como: menor teor de oxigênio e maior viscosidade em relação ao bio-óleo de pirólise (BRAGA, 2012), porém a utilização desse processo é complexo, apresentando um alto custo para a sua implantação com relação ao processo de pirólise.

A gaseificação é um processo térmico de oxidação parcial, onde a biomassa é convertida em um gás com elevadas temperaturas, contendo principalmente monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrogênio (H₂). Dependendo das condições do processo, podem gerar também metano (CH₄), nitrogênio (N₂) e outros hidrocarbonetos leves, com diferentes concentrações (ALMEIDA *et al.*, 2008; CHADWICK *et al.*, 2014).

O processo de pirólise consiste na decomposição química da biomassa na presença de temperatura moderadas (500 a 800 °C) e ausência de oxigênio, sendo um processo constituído por uma série de reações complexas, originando um resíduo sólido rico em carbono (carvão), uma fração volátil composta por gases (CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₆) e vapores orgânicos que depois de condensados geram um líquido, o bio-óleo. As proporções dos produtos originados dependem do método de pirólise empregado, dos parâmetros dos processos e das características do material a ser pirolisado, que poderão se utilizados como combustíveis e insumos químicos (CHADWICK *et al.*, 2014).

2.4.1 - Pirólise

Dentre os processos de conversão termoquímica a pirólise vem sendo empregada fortemente como a tecnologia de conversão da biomassa em combustíveis gasosos, líquidos e sólidos (TSAI *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2015). O processo de pirólise consiste na decomposição térmica da biomassa, utilizando o calor como fonte de energia, e na ausência de oxigênio sob atmosfera de um gás inerte (nitrogênio ou hélio). Durante o processo ocorrem interações físicas e o calor fornecido à biomassa provoca quebras e recombinações de ligações, liberando compostos que poderão ser empregados como uma fonte de alternativa viável sob o ponto de vista energético e ambiental para geração de energia (GOMES, 2010).

Quando a biomassa é submetida à temperatura, ocorrem quebras de estruturas químicas, esse é o primeiro estágio da etapa de pirólise. Os compostos formados durante o primeiro estágio podem se submeter a reações adicionais de quebra de ligações na fase condensada para formar mais compostos voláteis ou podem sofrer reações de policondensação/polimerização para formar compostos maiores, que constituirão a fase líquida ou a sólida dos produtos gerados. No segundo estágio, os compostos voláteis podem

sofrer mais reações heterogêneas com os sólidos residuais e/ou as reações homogêneas em fase gasosa. Reações homogêneas da fase vapor podem converter alguns produtos de óleo em gases e uma pequena quantidade de carvão, essas reações ocorrem em um tempo curto (GARCIA-PEREZ *et al.*, 2002).

Os primeiros compostos formados na pirólise, ou seja, no primeiro estágio são substâncias de menor massa molecular ou radicais formados por quebra de ligações químicas. Para evitar reações secundárias indesejáveis, o aquecimento do reator tem que ser de forma rápida, para que os radicais saiam da zona de aquecimento rapidamente, não tendo tempo para reagir com o material não pirolisado ou entre si, tornando-se, assim, uma pirólise eficiente (WAMPLER, 1999).

A pirólise recebe diferentes denominações dependendo das condições utilizadas, a **Tabela 1** apresenta a classificação de alguns tipos de pirólise, os rendimentos e a qualidade dos produtos, influenciados pelo tipo de pirólise e condições operacionais empregadas.

Tabela 1: Classificação da pirólise (adaptado de NICOLINI *et al.*, 2013).

Classificação da Pirólise	Tempo de Coleta	Temperatura (°C)	Produto Principal
Carbonização	Horas/ dias	400	Sólido
Pirólise Lenta	5 a 30 min	600	Sólido, líquido e gás
Pirólise Rápida	0,5 a 5 s	650	Líquido
Pirólise Ultra-Rápida	> 0,5 s	1000	Gás e produtos químicos

Na carbonização e pirólise lenta, utilizam-se baixas temperaturas e longos tempos de coleta, favorecendo a produção de seus produtos finais. Na pirólise rápida são empregadas temperaturas moderadas e pequenos tempos de coleta dos gases, favorecendo a produção de líquidos (BRIDGWATER e MANIATIS, 2004). Durante o processo de pirólise e após o mesmo, ocorre a formação de produtos voláteis e não voláteis. A composição da fração dos voláteis é composta por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) hidrogênio (H₂), hidrocarbonetos leves, para os compostos não voláteis componentes orgânicos de alta massa molecular e água, são os constituintes majoritários. (YANG *et al.*, 2007). Já o carvão é

considerado matéria-prima para produção de carvão ativado, usado para sequestrar carbono na atmosfera e quando aplicado no solo melhora propriedades do mesmo (LAIRD *et al.*, 2009).

A composição e o rendimento dos líquidos condensados a partir da fase gasosa variam segundo o processo utilizado, ou seja, do tipo de pirólise (lenta, rápida ou ultra-rápida). Além disso, o tipo e as características físico-químicas da biomassa são variáveis para a obtenção do bio-óleo, assim como, o tipo do reator (fixo ou fluidizado), temperatura do reator, taxa de aquecimento, fluxo de nitrogênio, tempo de coleta e pressão, todas fundamentais para a aquisição dos produtos de interesse (JUNG *et al.*, 2008, LU *et al.*, 2011).

No trabalho de Uçar e Karagoz (2009) foi realizado a pirólise de semente de romã com temperaturas que variaram de 400 a 800 °C em um reator de leito fixo. A quantidade máxima de bio-óleo foi obtida com a temperatura de 600 °C, cerca de 22,2 % (m/m). O aumento da temperatura de 600 °C para 800 °C provocou uma diminuição no rendimento do bio-óleo e consequentemente um aumento no teor de gás para 20,06 % (m/m). O principal componente dos produtos gasosos da pirólise foi o CO₂, mas também foram encontrados CH₄, hidrocarbonetos (C₂ a C₇) e H₂S.

Bridgwater (2012) descreveu que existem vários tipos de reatores, porém os mais utilizados nos processos de pirólise são os reatores de leito fluidizado e leito fixo. No leito fluidizado, a biomassa seca é submetida a altas temperaturas em ausência de ar, as partículas são fluidizadas com gás inerte e os produtos coletados passam por condensadores que se encontram em baixas temperaturas. Já no reator de leito fixo a forma de aquecimento do sistema é controlada e o fluxo de gás de arraste é colocado em contato com a biomassa seca com granulometria definida sobre o leito, com os produtos sendo levados para fora do leito em direção ao condensador que se encontra em baixa temperatura e coletado no frasco (ALMEIDA, 2010).

Jourabchi *et al.* (2014) investigaram as variáveis como temperatura (573,15 – 1073,15 K) e velocidade linear de nitrogênio (0,0078 - 6,7 cm s⁻¹) em sementes de pinhão manso, taxa de aquecimento de 50 K min⁻¹ e tamanho de partícula de 2 mm. O rendimento obtido foi de 50 % (m/m), com a velocidade de nitrogênio de 0,0078 cm s⁻¹ e temperatura de 823,15 K, utilizando um reator de leito fixo construído de aço inoxidável com 52,50 mm de diâmetro interno, no final do reator um condensador era conectado para condensar os compostos voláteis para a formação do bio-óleo.

Ates *et al.* (2015) realizaram pirólises das amostras de grãos e sementes de canola empregando um reator de leito fixo, variando-se a pressão (1, 5 e 10 bar) e temperatura (400, 500 e 600 °C). O maior rendimento de bio-óleo obtido foi com as amostras de grãos (32,7 %

em massa) na temperatura de 500 °C e pressão atmosférica. Os gases formados durante o processo foram CO, CO₂, H₂ e CH₄, porém verificou-se uma diminuição de CO₂ formado com o aumento da pressão de 1 para 10 bar. Os bio-óleos produzidos em ambas as amostras eram compostos, principalmente por ácidos graxos, fenóis, alcanos, alcenos, cetonas, ésteres, aldeídos, nitrogenados e furanos em diferentes concentrações.

Bordoloi *et al.* (2015) estudaram as características do bio-óleo e sub frações obtidas em sementes de espécies diferentes, utilizando um reator tubular de leito fixo construído de quartzo com 30 cm de comprimento e 2,47 de diâmetro interno, para a produção do bio-óleo, na saída do reator. O condensador era conectado para condensar os vapores que saíam do mesmo, coletando o bio-óleo no final da unidade. A temperatura variou de 350 - 650 °C, com uma taxa de aquecimento de 40 °C min⁻¹ e 100 mL min⁻¹ de fluxo de nitrogênio. O rendimento obtido foi ~29 % (m/m) nas sementes com a temperatura de 550 °C. A composição química da fase orgânica é constituída por compostos aromáticos e fenólicos.

2.5 - Produtos da Pirólise e Suas Aplicações

2.5.1 - Biogás

O biogás é composto por gases leves como: CO, CO₂, CH₄, H₂, C₃H₈ e C₄H₁₀, podendo ser utilizado na indústria com o objetivo de gerar energia (ACIKGOZ e KOCKAR, 2009).

Li *et al.* (2014) estudaram o potencial energético da borra de café, a pirólise foi realizada com a temperatura de 500 °C e taxa de aquecimento de 10 e 60 °C. min⁻¹, os produtos gerados foram caracterizados, onde os compostos voláteis foram H₂, CO, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆, a sua identificação foi feita por micro cromatografia gasosa. A maior taxa de aquecimento apresentou um bio-óleo com boa qualidade na sua composição em relação ao o de menor taxa. Já para a produção do biogás a menor taxa de aquecimento foi favorável para a produção dos gases com 12,2 %. A eficiência no processo de pirólise (líquido, sólido e gasoso) foi de 77-85 %.

2.5.2 - Biocarvão

O biocarvão é rico em carbono e algumas espécies inorgânicas (grupos funcionais). A sua aplicação pode ser: como combustível sólido para as indústrias, correção de pH do solo devido à presença de nutrientes, fertilizantes naturais, no processo de gaseificação para

obtenção de hidrogênio na forma gasosa, além de ser um sequestrador de carbono e resistente à oxidação (SUKIRAN *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2012).

Todos os processos termoquímicos para a produção do bio-óleo geram resíduos sólidos, para a obtenção desses sólidos (biocarvão) em grandes quantidades é necessário utilizar baixas temperaturas (até 300 °C) durante o processo, podendo assim variar o seu rendimento de 30 a 60 %, dependendo do tipo de biomassa (QIAN *et al.*, 2015).

O teor de cinzas está intrínseco no biocarvão, representado principalmente por metais alcalinos, sendo esses responsáveis pela desativação de catalisadores. O biocarvão pode ser utilizado nas indústrias de forma favorável como adsorventes e para tratamento de águas residuais (ABRAHAM *et al.*, 2013; QIAN *et al.*, 2015).

2.5.3 - Bio-Óleo

O bio-óleo é referenciado na literatura com diferentes nomes como: alcatrão vegetal, óleo de pirólise, líquido de madeira, óleo de madeira, líquido condensado da fumaça, destilado da madeira, alcatrão pirolenhoso, ácido pirolenhoso e bio-óleo bruto. É uma mistura complexa, onde moléculas de diferentes tamanhos derivadas da despolimerização e fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina, a **Tabela 2, 3, e 4** apresentam estruturas de alguns compostos provenientes da degradação térmica da parede celular (BRIDGWATER, 2004; ÖZBAY *et al.*, 2008). Essa líquido apresenta um teor de água elevado, com cerca de 15 – 35 % em massa, proveniente da umidade da biomassa e da desidratação do mesmo para originar o bio-óleo, quando submetida à pirólise. O alto teor de água significa que será liberada menos energia durante o processo de combustão. Além da água, pode-se encontrar no produto final carvão e metais alcalinos dissolvidos oriundos das cinzas, esses tipos de materiais causam uma desestabilização no armazenamento bio-óleo (POLLARD *et al.*, 2012).

A fase orgânica (bio-óleo) apresenta números de componentes e diversidade de classes químicas, sendo um desafio para a identificação e caracterização. A cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas vem sendo muito utilizada para a caracterização dos mesmos, consiste em uma técnica robusta para análise de misturas relativamente complexa.

Tabela 2: Exemplos de compostos encontrados no bio-óleo derivados da celulose (adaptado de KANAUIA *et al.*, 2014).

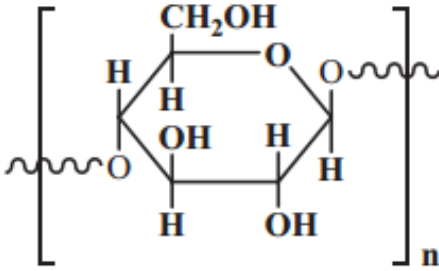
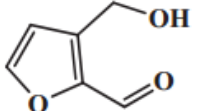
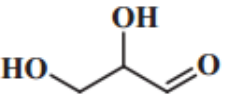
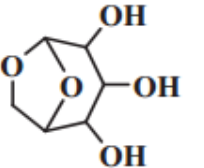
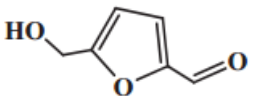
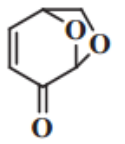
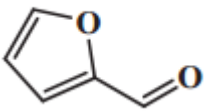
Matriz Principal	Componente	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
 <p>Celulose</p>	3-(hidróximetil) furano-2-carbaldeído	$C_6H_6O_3$	
	2,3-dihidroxiopropanal	$C_3H_6O_3$	
	Levogluocosano	$C_6H_{10}O_5$	
	5-hidroximetil-2-furaldeído	$C_6H_6O_3$	
	Levogluosanona	$C_6H_6O_3$	
	Furano-2-carbaldeído	$C_5H_4O_2$	

Tabela 3: Exemplos de compostos encontrados no bio-óleo derivados da hemicelulose (adaptado de KANAUIA *et al.*, 2014).

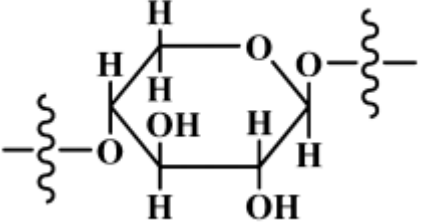
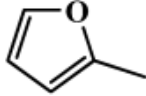
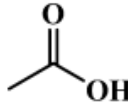
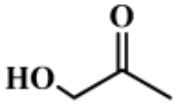
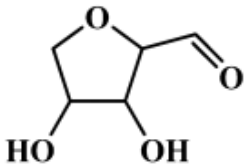
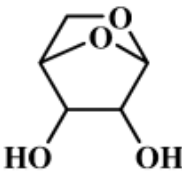
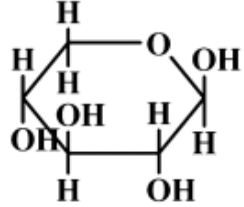
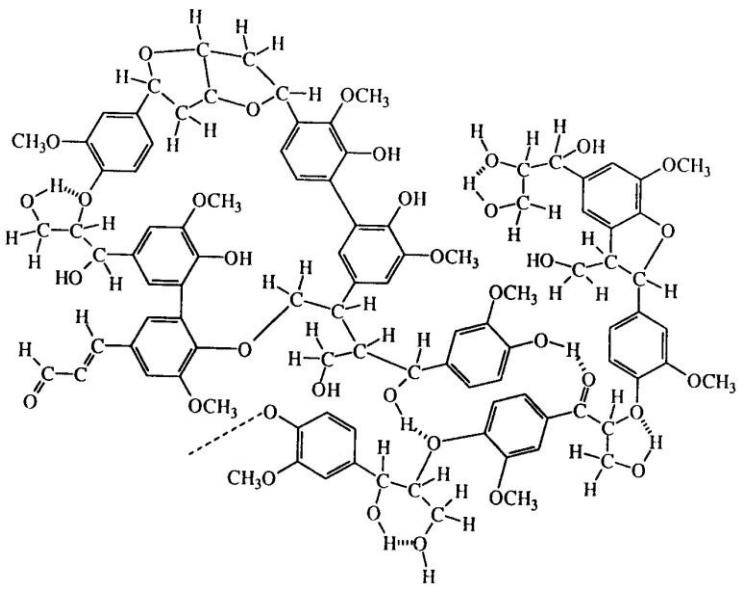
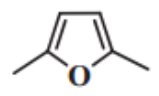
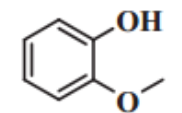
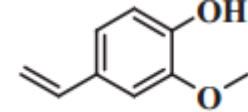
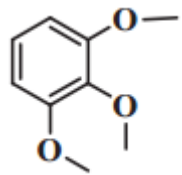
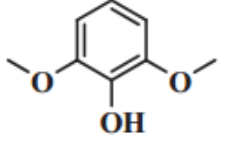
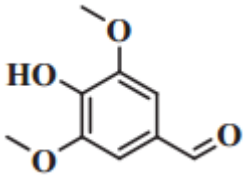
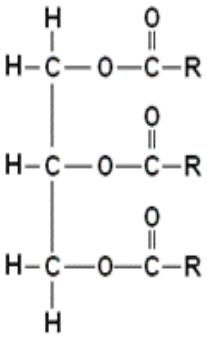
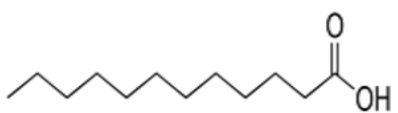
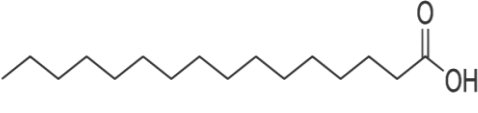
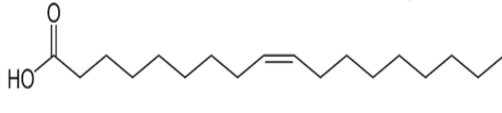
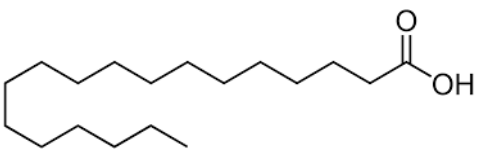
Matriz Principal	Componente	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
 <p>Hemicelulose</p>	2-metilfurano	C_5H_6O	
	Ácido acético	$C_2H_4O_2$	
	1-hidroxipropanona	$C_3H_6O_2$	
	3,4-dihidroxitetrahidrofurano-2-carbaldeído	$C_5H_8O_4$	
	Anhidro xilopirranose	$C_5H_8O_4$	
	Xilopirranose	$C_5H_{10}O_5$	

Tabela 4: Exemplos de compostos encontrados no bio-óleo derivados da lignina (adaptado de KANAUIJA *et al.*, 2014).

Matriz Principal	Componente	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
 <p style="text-align: center;">Lignina</p>	2,5-dimetilfurano	C ₆ H ₈ O	
	2-metoxifenol	C ₇ H ₈ O ₂	
	2-metoxi-4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	
	1,2,3-trimetoxi-5-metilbenzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃	
	2,6-dimetoxifenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	
	4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído	C ₉ H ₁₀ O ₄	

A presença de triglicerídeos na biomassa favorece a formação de ácidos carboxílicos, alcanos e alcenos, além dos compostos originados através do craqueamento térmico da celulose, hemicelulose e lignina (DUMAN *et al.*, 2011), a **Tabela 5** apresenta possíveis conversões de um ácido graxo.

Tabela 5: Exemplos de compostos decorrente da quebra do triglicerídeo.

Matriz Principal	Componente	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
 Triglicerídeo	Ác. Láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	
	Ác. Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	
	Ác. Oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	
	Ác. Esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	

Santos *et al.* (2015) verificaram o potencial energético em sementes de mangaba para a produção de bio-óleo em reator de bancada, sua matriz apresentou um teor de óleo de 27,33 ± 0,37 % (m/m). A identificação dos compostos presentes no bio-óleo foi através de cromatografia gasosa/espectrometria de massas, sendo os ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos os compostos majoritários.

O teor dos compostos oxigenados no bio-óleo varia de 35 a 40 % em massa, apresentando uma quantidade significativa de ácidos, álcoois, cetonas, fenóis, éteres, aldeídos e ésteres. As concentrações relativas desses compostos variam conforme o processo de produção do bio-óleo, da biomassa utilizada, do equipamento, da eficiência na separação do carvão e na condensação, apresentando valores de pH entre 2 e 3 (QI *et al.*, 2007; LU *et al.*, 2011; POLLARD *et al.*, 2012). Os oxigenados presentes favorecem o processo de envelhecimento, onde reações de eterificação e/ou esterificação ocorrem entre compostos que

contém hidroxila, carbonila e grupo carboxila, devido à alta concentração e são muito reativos (DIEBOLD e CZERNIK, 1997).

Segundo Bridgwater (2012) relatou que o valor médio do poder calorífico do bio-óleo é de 17 MJ kg⁻¹. O valor encontrado por Santos *et al.* (2015) foi de 24,45 MJ kg⁻¹, em sementes de mangaba. Já a corrosividade é alta devido aos ácidos orgânicos, mas pode ser usado na indústria petroquímica, após o seu tratamento específico (REZAEI *et al.*, 2013). Com estas características, seu uso na indústria, como combustível ou fonte de produtos químicos, fica praticamente inviabilizando, sendo necessário um melhoramento (*upgrading*) por processos químicos, físicos ou catalíticos, que pode ser realizado no processo de pirólise ou no tratamento do bio-óleo, em ambos ocorre a redução dos compostos oxigenados (FRENCH e CZERNIK, 2010).

2.6 - Melhoramento do Bio-Óleo

Processos como a hidrodesoxigenação, rearranjo por catálise a vapor, craqueamento catalítico e hidroprocessamento são técnicas de conversão do bio-óleo com ampla abordagem para ser utilizado como fonte para a produção de uma variedade de produtos dentro de biorrefinarias (STEPHANIDIS *et al.*, 2011).

O uso de catalisadores nos processos de melhoramento do bio-óleo produzido na pirólise, em reações como hidrotratamento e craqueamento catalítico, representa uma opção para a valorização do mesmo. Entretanto, poucos estudos foram realizados empregando catalisadores na pirólise propriamente dita. Este tipo de processo é chamado habitualmente de pirólise catalítica. Tal técnica consiste na utilização de um catalisador sólido, onde a pirólise da biomassa é realizada e em seguida os vapores condensáveis passam por um leito catalítico, fazendo a conversão dos compostos. A diferença desse processo em relação aos outros processos de melhoramento é que neste caso o catalisador está próximo dos vapores a serem condensados, o que minimiza a degradação térmica do bio-óleo (ALMEIDA, 2010).

2.6.1 - Pirólise Catalítica

A utilização de catalisadores no sistema de pirólise é um processo eficaz para melhorar a qualidade do bio-óleo, esses processos consistem na remoção de oxigênio, aumentando assim seu poder calorífico e a estabilidade química (CASONI *et al.*, 2016), isso já na fase de degradação térmica da biomassa. Durante o processo ocorrem reações catalíticas que conduzem geralmente a uma produção adicional de água e de carvão, o que tende a

diminuir o rendimento no produto orgânico (ADAM *et al.*, 2006). A busca de um catalisador adequado para o processo de pirólise é o objetivo de muitos estudos.

Pirólise catalítica pode ser dividida em duas principais etapas, onde o primeiro envolve a decomposição térmica da biomassa em vapores de pirólise, para assim formar os compostos; já a segunda etapa consiste em reações secundárias dos vapores sobre o catalisador (MULLEN *et al.*, 2011). Alguns tipos de catalisadores são mais utilizados, como as zeólitas e os óxidos metálicos. Várias reações ocorrem durante esse processo: desidratação, desidrogenação, hidrogenação, hidrocrackeamento, hidrodesoxigenação, descarboxilação e desidrogenação (HUBER *et al.*, 2006).

As reações de desidratação ocorrem nos sítios ácidos do catalisador, produzindo água. A desidrogenação de carboidratos produz o hidrogênio. Estas reações produzem CO, CO₂, coque e H₂. Esse processo pode ocorrer diretamente através das reações de transferências de hidrogênio entre dois hidrocarbonetos ou carboidratos, ou através de duas reações consecutivas de desidrogenação e hidrogenação. As reações de transferências de hidrogênio ocorrem nos sítios ácidos da zeólita. Esta reação envolve tipicamente um doador e um receptor de hidrogênio, formando compostos parafínicos e aromáticos (HUBER e CORMA, 2007).

Os óxidos metálicos utilizados na pirólise são compostos químicos binários formados por átomos de oxigênio. Nas reações de pirólise eles também podem desidrogenar carboidratos (SELS *et al.*, 2001). O hidrogênio que foi separado na desidrogenação pode então ser usado em reações de hidrogenação, hidrocrackeamento e hidrodesoxigenação. A descarboxilação é uma reação que pode ocorrer na presença de catalisadores básicos, como os óxidos, sendo uma etapa importante. Consiste na união de duas moléculas de ácidos carboxílicos para formar uma cetona (SELS *et al.*, 2001), diminuindo a acidez do produto final.

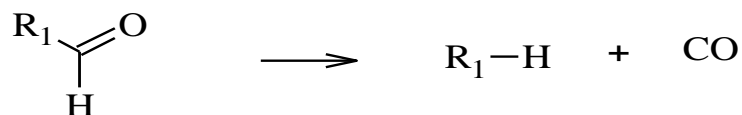
A desidratação e a desidrogenação podem ocorrer em catalisadores sólidos com um grande número de sítios básicos, sendo que a desidrogenação é a mais favorável. A desidratação provavelmente resulta da interação de um sítio básico com um próton do carbono beta de uma hidroxila para formar um carbânion, seguido da eliminação da hidroxila formando um produto com menor probabilidade a oxidação (ARAMENDÍA *et al.*, 1996). A **Figura 10** apresenta algumas reações que acontecem durante o processo de pirólise (MASSOTH *et al.*, 2006; YUNQUAN *et al.*, 2008).

Figura 10: Reações que ocorrem durante o processo de pirólise da biomassa lignocelulósica.

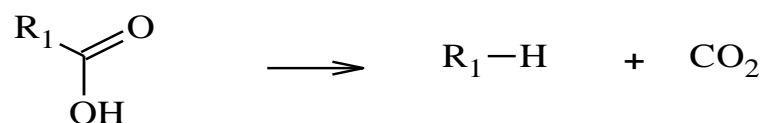
Craqueamento:



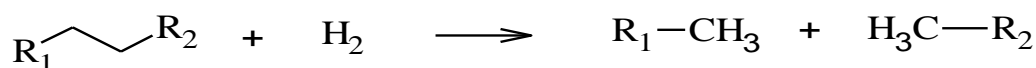
Descarbonilação:



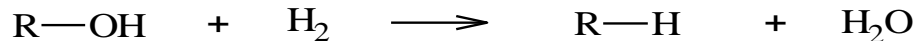
Descarboxilação:



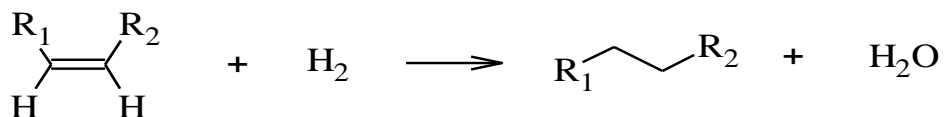
Hidrocraqueamento:



Hidrodesoxigenação:



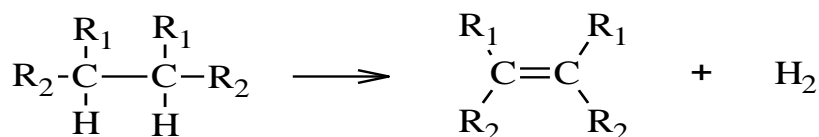
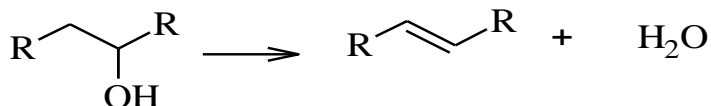
Hidrogenação:



Desidratação:



Desidrogenação:



Putun (2010) estudou a pirólise de sementes de algodão em um reator tubular de leito fixo com 60 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro interno, variando taxas de fluxo de nitrogênio ($50 - 400 \text{ mL min}^{-1}$) e diferentes temperaturas ($400 - 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$) de pirólise, com um tempo de reação de 30 minutos. No trabalho não-catalítico, o rendimento de bio-óleo máximo foi atingido em 48,30 %, com uma temperatura de $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e taxa de nitrogênio de 200 mL min^{-1} . Em condições ótimas, a pirólise catalítica das amostras de biomassa foi realizada com diferentes quantidades de catalisador MgO (5, 10,15 e 20 % em peso da matéria-prima). A adição do catalisador diminuiu a quantidade de bio-óleo e aumentou a qualidade em termos de poder calorífico, distribuição de hidrocarbonetos e a remoção dos grupos oxigenados. O teor de oxigênio do óleo foi reduzido de 9,56 - 4,90 % no tratamento catalítico. Foi observado que o aumento da quantidade de catalisador utilizado diminuiu os rendimentos de óleo, enquanto houve um aumento de vapores condensáveis e os rendimentos de queima. O bio-óleo foi separado em hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e sub-frações polares. Foi deduzido que o combustível obtido através da pirólise catalítica, consiste principalmente de hidrocarbonetos de baixo peso molecular na faixa de diesel.

Huang *et al.* (2015) analisaram as conversões térmicas da serragem de pinhão na presença do catalisador (HZSM-5). O experimento foi realizado com dois reatores de leito fixo, onde no primeiro ocorria a reação de pirólise com as seguintes dimensões: 28 cm de comprimento e 12,7 cm de diâmetro interno, onde eram mantidas temperatura de $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, fluxo de nitrogênio de 3 mL min^{-1} , tempo de reação de 60 min e uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ até a temperatura desejada. Já o segundo reator apresentava as seguintes dimensões: 46 cm de comprimento e 5,1 cm de diâmetro interno, onde variavam as taxas de temperatura da reação catalítica de $400 - 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Os reatores foram conectados em série. O rendimento do bio-óleo na pirólise sem catalisador (38,12 %) foi maior do que a pirólise catalítica (34,25 %), embora tenha apresentado menor rendimento, a pirólise catalítica apresentou uma conversão de hidrocarbonetos de 58,63 %, devido a ocorrência de reações de desoxigenação favorecidas com o uso do catalisador, utilizando $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ nos reatores.

A pirólise catalítica origina um bio-óleo desoxigenado, o qual pode ser destinado à indústria química e petroquímica. De acordo com as diferentes vias do processo para a conversão do oxigênio, obtêm-se derivados químicos como fenólicos e cetonas cíclicas usadas como resinas e solventes e outros compostos orgânicos que podem ser empregados na confecção de polímeros. A fração rica em hidrocarbonetos obtida a partir do óleo pirolítico pode ser incorporada aos combustíveis habituais, tais como gasolina e diesel (BU *et al.*, 2012).

2.7 - Biorrefinarias

A definição de biorrefinaria apareceu pela primeira vez na legislação americana, o evento ficou conhecido como *Farm Bill* em 2002, onde definiram instalações, equipamentos e processos que convertem a biomassa em biocombustíveis ou produtos químicos e ainda podem gerar eletricidade (BASTOS, 2007). Esse conceito estendeu-se para as instalações que usam mercadorias agrícolas, como a biomassa e seus resíduos, fontes renováveis e de baixo custo, para produzir produtos de alto valor agregado, como combustíveis, produtos químicos, energia e outros produtos de interesse, elevar ao máximo o valor da biomassa (SANTOS *et al.*, 2013).

O objetivo de uma biorrefinaria é a obtenção de diferentes produtos a partir de uma série de processos operacionais da indústria. Essas operações são definidas para aumentar a extração de compostos de interesse e diminuir a geração de resíduos e gases prejudiciais. Na literatura há métodos de melhoramento para a indústria de petróleo bem consolidados, porém quando o assunto é utilizar um bio-óleo em uma refinaria, a não existência de técnicas específicas faz com que sejam necessários estudos mais aprofundados. Ressaltando que, o princípio de funcionamento é similar à refinaria de petróleo, no qual a diferença é a matéria prima, que contribui para a redução da poluição ambiental (VAZ JR. 2011).

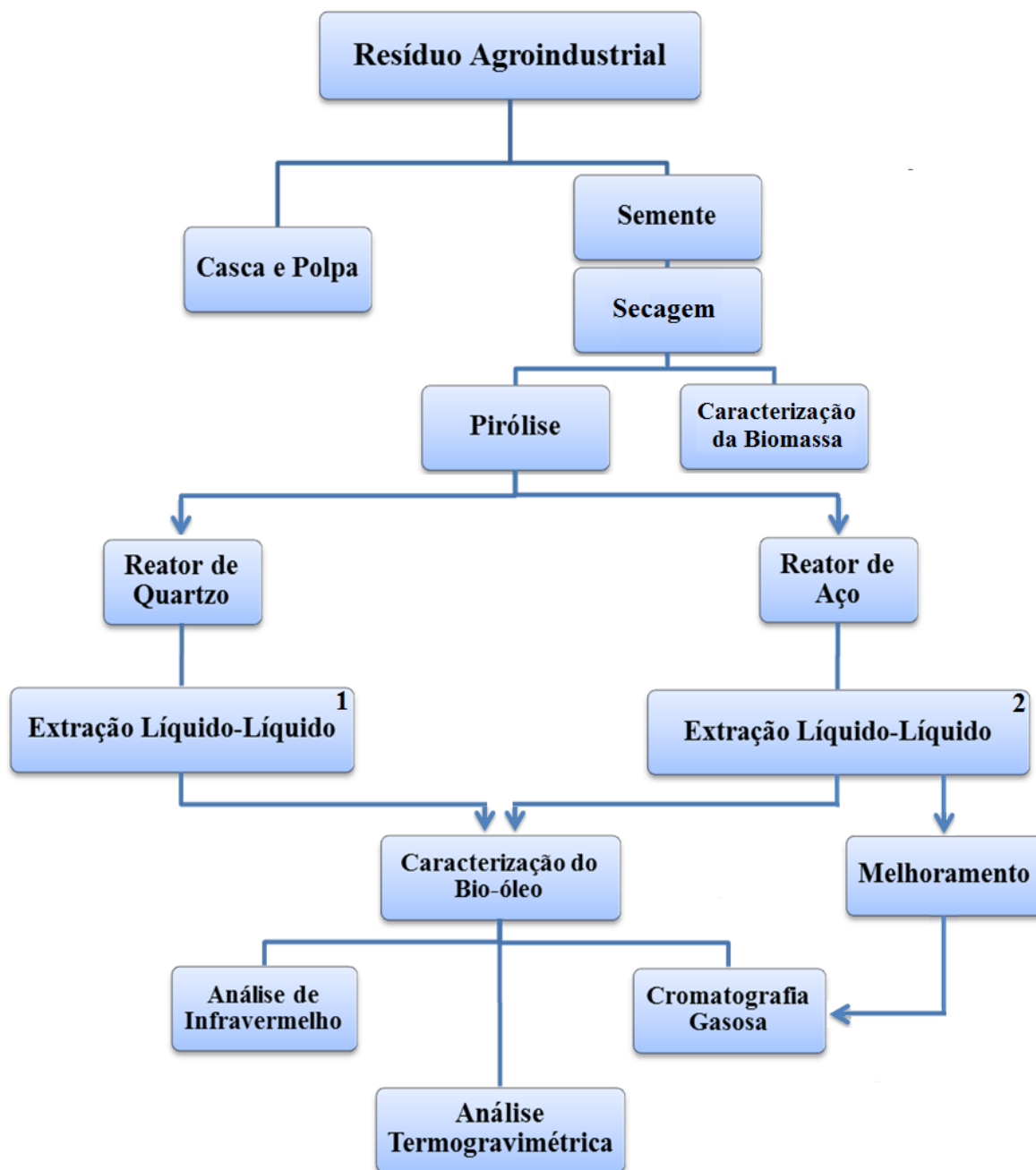
Como a demanda energética mundial crescendo, houve uma motivação por busca de fontes alternativas renováveis, direcionando suas pesquisas e iniciativas para o seu reaproveitamento. Desta forma, os estudos foram direcionados para explorar o potencial energético da biomassa. Contudo, cada vez mais pesquisas têm destacado a importância do aproveitamento máximo da biomassa para fins de maior valor econômico, numa visão de empreendimentos de biorrefinarias (ASSUNÇÃO *et al.*, 2010; CHERUBINI, 2010; FAHD *et al.*, 2012; VAZ JR., 2012).

O levantamento bibliográfico descrito nessa primeira etapa do trabalho foi de suma importância, uma vez que possibilitou o aprofundamento em termos de conhecimento relacionado ao reaproveitamento de resíduos agroindustriais locais que podem ser utilizados como fonte de biomassa para a indústria química. Partindo desse pressuposto, se faz necessário um estudo prévio de caracterização de semente de goiaba in natura, visto que após ser submetido ao processo de pirólise, o bio-óleo formado apresenta em termos qualitativos uma composição química rica em compostos provenientes da decomposição térmica da biomassa de origem. Um estudo prévio com catalisadores para o melhoramento do bio-óleo também é requerido e ambos serão detalhados a seguir.

EXPERIMENTAL

As etapas realizadas nesse trabalho estão representadas na **Figura 11**, desde a coleta da amostra, processo para obtenção de bio-óleo, melhoramento e sua caracterização, que serão detalhados posteriormente.

Figura 11: Fluxograma geral dos procedimentos utilizados na semente de goiaba.



3. - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Reagentes

Os experimentos foram realizados utilizando os reagentes: diclorometano (Tedia, EUA ou Vetec, Brasil), hexano (Tedia, EUA), fosfato de potássio dibásico (K_2HPO_4) (Vetec, Brasil), fosfato de potássio tribásico (K_3PO_4) (Vetec, Brasil), piridina (Pro Analisi), trimetilsililtrifluoroacetamida (BSTFA) (SUPELCO) e água destilada.

Para o melhoramento foram utilizados o ácido sulfúrico (Vetec, Brasil), a zircônia sulfatada, produzida conforme procedimento descrito por Smirnova *et al.* (2010), e a resina ácida comercial Amberlyst-15[A-15] adquirida da Fluka Analytical como catalisadores.

3.2 - Preparo da Amostra

As sementes de goiaba (*Psidium guajava* L.) utilizadas no trabalho foram adquiridas na Indústria de Processamento de Polpas e Frutas POMAR localizada na cidade de Aracaju-SE. Na indústria, as goiabas são armazenadas em câmara refrigerada com temperatura de aproximadamente 10 °C e ausência de luminosidade. A coleta foi realizada no mesmo dia do processamento, acondicionadas em caixas isotérmicas fechadas na ausência de luz e transportadas ao Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP) - Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Previamente as sementes foram separadas do resíduo e limpas em água corrente para a remoção de interferentes. Sendo secas em estufa a 60 °C por 5 horas para garantir um teor de umidade inferior a 10 % evitando assim uma maior produção de água durante o processo de pirólise. Conforme o aparato e condições experimentais a semente de goiaba foi moída no Departamento de Agronomia da UFS no Laboratório de Remediação dos Solos em um moinho de facas, após a moagem o tamanho da partícula foi determinado por análise granulométrica.

3.3 - Caracterização da Semente de Goiaba

3.3.1 - Teor de Umidade

Aproximadamente 3 g de sementes de goiaba *in natura* foram submetidas à secagem em estufa sem circulação de ar (105 ± 5 °C) por 24 horas. O procedimento foi realizado em triplicata e os dados obtidos permitiram determinar a umidade da biomassa utilizando a Equação 1 (LUTZ, 2008):

$$\% \text{ umidade} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

m_1 = massa da semente base úmida (g);

m_2 = massa da semente base seca (g).

3.3.2 - Teor de Óleo

O teor de óleo foi obtido pelo método de extração por Soxhlet. Aproximadamente 5,0 g de sementes secas foram acondicionadas em cartuchos confeccionados com papel filtro qualitativo depois colocado no extrator e deixados em refluxo de 30 em 30 minutos por 8 h. As extrações foram realizadas em triplicata, com 150 mL de hexano. Em seguida, foi feita a remoção do solvente empregando evaporador rotatório a temperatura de 40 °C. A equação para calcular o rendimento de óleo está descrita na Equação 2.

$$\% \text{ óleo} = \left(\frac{m_3 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

m_1 = massa da semente (g);

m_2 = massa do balão vazio (g);

m_3 = massa do balão com óleo (g).

3.3.3 - Teor de Cinzas

Aproximadamente 3 g de sementes livre de umidade foram carbonizadas em um aquecedor elétrico e incinerada em mufla, na temperatura de 550 °C por 24 horas (LUTZ, 2008). O procedimento foi realizado em triplicata e o teor de cinzas foi determinado utilizando a Equação 3:

$$\% \text{ cinzas} = \left(\frac{m_3 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

m_1 = massa da semente (g);

m_2 = massa do cadinho vazio (g);

m_3 = massa final cadinho + cinzas (g).

3.3.4 - Teor de Proteínas

A quantidade de proteína foi determinada pelo método de Kjeldahl, conforme Association of Official Analytical Chemists (1975), verificando a quantificação de nitrogênio total. A partir do teor de nitrogênio, foi calculada a porcentagem de proteína total da amostra, empregando-se o fator 6,25. O experimento foi realizado em triplicata e o valor experimental calculado conforme a Equação 4.

$$\% \text{ proteínas} = \left(\frac{v \times M \times 0,014 \times 100 \times F}{m} \right) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

v = volume (mL) de ácido clorídrico 0,05 mol L⁻¹ gasto na titulação da amostra;

M = concentração em mol L⁻¹ do ácido clorídrico, no caso o valor foi 0,05 mol L⁻¹;

F = 6,25 (fator de correspondência de transformação de nitrogênio para proteína);

m = massa da semente (g).

3.3.5 - Análise Elementar (CHN)

A determinação dos constituintes elementares das sementes de goiaba foram realizadas por meio do analisador Thermo Finnigan (modelo Flash 1112 Series EA). O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

3.3.6 - Poder Calorífico (HHV)

A partir do percentual em massa dos principais elementos (C, H e O) determinou-se o poder calorífico das amostras, usando a fórmula proposta por Sheng e Azevedo (2005) utilizando a Equação 5.

$$HHV(MJkg^{-1}) = -1,3675 + 0,3137 \times C + 0,7009 \times H + 0,318 \times O \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

HHV = poder calorífico (MJ KJ⁻¹);

C = % massa de carbono;

H = % massa de hidrogênio;

O = % massa de oxigênio.

3.3.7 - Teor de Fibra Bruta

A análise de fibra bruta foi realizada em triplicata submetendo aproximadamente 2 g de amostra desengordurada, obtida no item anterior, à digestão ácida, com solução de ácido sulfúrico 1,25 % (100 mL), seguida por digestão alcalina com hidróxido de sódio 1,25 % (100 mL). Ambas as etapas foram mantidas em ebulição por 30 minutos e lavadas com água destilada (triplicata). Posteriormente, a amostra foi levada à estufa, temperatura 105 °C por 24 horas, para a retirada da umidade. Por fim, os cadinhos que continham as amostras foram levados à mufla a 500 °C, permanecendo por 24 horas até obtenção da fibra, de acordo com o método físico-químico descrito por Adolfo Lutz, 2008. Sendo assim o teor de fibra bruta foi calculado pela Equação 6.

$$\% \text{ fibra} = \left(\frac{m_s - m_i}{m_1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

m_s = massa do resíduo seco (g);

m_i = massa do resíduo incinerado (g);

m_1 = massa da semente (g).

3.3.8 - Teor de Celulose, Hemicelulose e Lignina

As análises de celulose, hemicelulose e lignina foram realizadas na Embrapa - Tabuleiros Costeiros, situada em Aracaju-SE. A metodologia empregada baseou-se no método proposto por Van Soest (1967), que consiste na análise de fibra por meio de um reagente específico, denominado detergente (solução de Lauril sulfato de sódio), capaz de solubilizar os componentes da amostra.

Inicialmente, parte da semente foi aquecida em solução de detergente neutro e obtida duas frações: uma solúvel em detergente neutro, composta por proteína, nitrogênio não proteico (NNP), lipídeos, pigmentos, açúcares, ácidos orgânicos e pectina e outra fração insolúvel composta por celulose, nitrogênio ligado à fibra, hemicelulose e lignina chamada fibra em detergente neutro (FDN). Em seguida, outra parte da semente foi aquecida em solução de detergente ácido, na qual, também se originaram duas frações, uma solúvel

constituída de celulose e hemicelulose e outra insolúvel, a fibra em detergente ácido (FDA) que apresenta lignina ligada à celulose (lignocelulose).

Essas frações foram separadas por filtração e uma vez obtidas a FDN e FDA foi possível determinar a proporção de hemicelulose presente na amostra pela diferença. Para quantificação do teor de celulose, a FDA foi levada à mufla e totalmente queimada, através da diferença estimou-se a quantidade de celulose da amostra (SALMAN *et al.*, 2010).

3.3.9 - Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando cadinho de alumina com aproximadamente 5 mg de massa da amostra. O equipamento empregado foi Simultaneous DTA-TG Apparatus, modelo DTG-60H, marca SHIMADZU, com a variação de temperatura de 30 a 600 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera inerte de gás nitrogênio, vazão 100 mL min⁻¹.

3.3.10 - Análises de Infravermelho

As análises dos bio-óleos foram realizadas no equipamento VARIAN 640-IR, todos os espectros de reflectância apresentaram o intervalo de varredura de 4000 a 400 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹, 32 scans.

3.4 - Pirólises

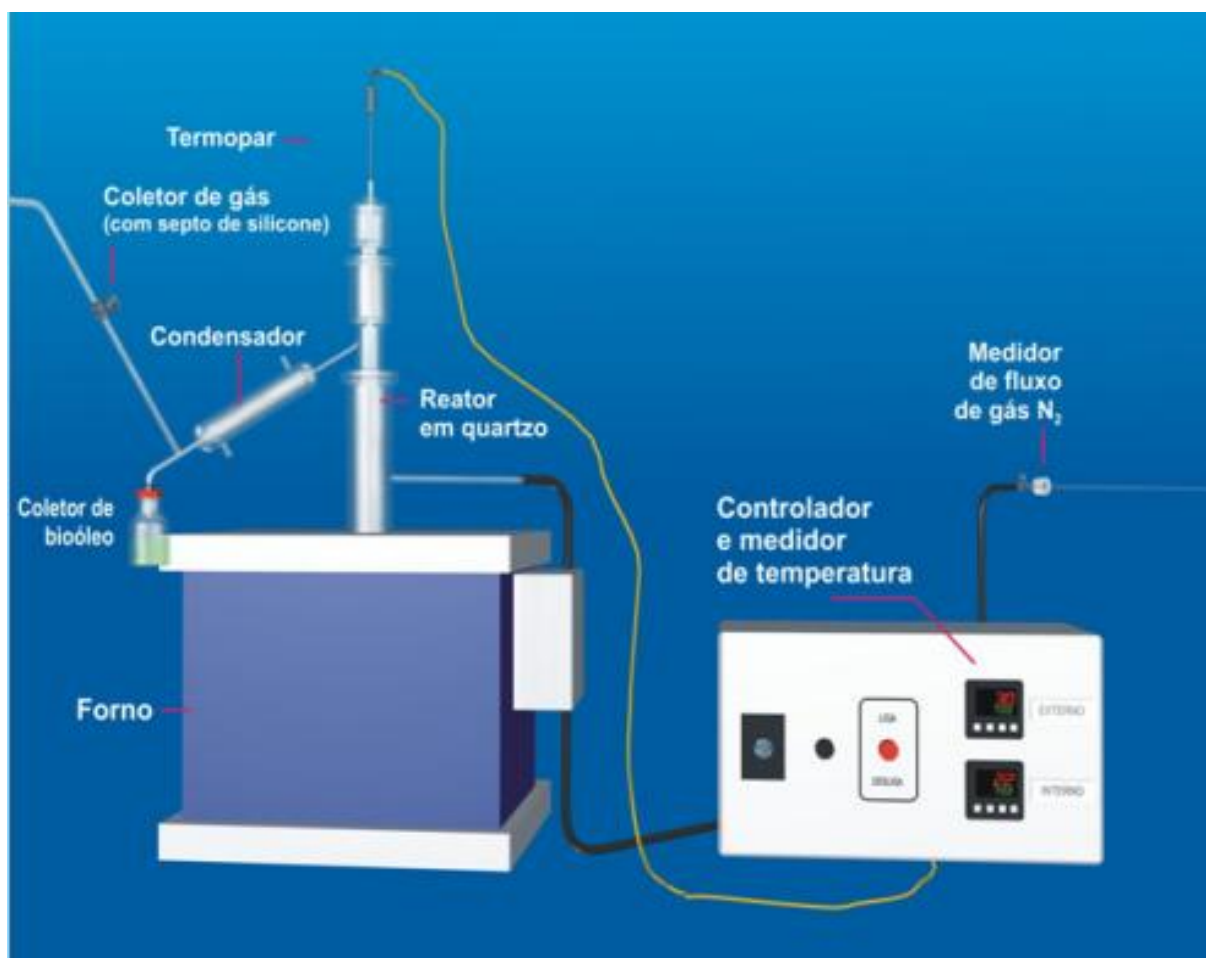
3.4.1 - Descrição do Sistema para Testes Preliminares de Pirólise Realizado em Reator de Quartzo.

Os experimentos preliminares foram de extrema importância para verificar em qual condição ocorria o maior rendimento de bio-óleo em semente de goiaba, estes testes foram realizados no Laboratório de Química Analítica Ambiental e Óleoquímica (LAAO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

O sistema de pirólise esta representado pela **Figura 12** o qual é composto de forno refratário de leito fixo, modelo tubular, diâmetro 40 mm, comprimento 200 mm; Controlador de temperatura N-480 Novus; Relé do estado sólido; Potência 1,7 kW; Voltagem 220 V; Temperatura Máxima 1050 °C; Carcaça em ferro com pintura epóxi; Reator de quartzo confeccionado para resistir a altas temperaturas de pirólise (± 1200 °C). O aquecimento foi realizado eletricamente por resistência de Kanthal, a qual se encontra na parte interna do

forno. Possui opção para trabalhar com dois controladores de temperatura, um no forno e outro dentro do reator.

Figura 12: Esquema completo do forno de pirólise rápida do sistema utilizado Moraes *et al.*, 2012.



3.4.1.1 - Procedimentos de Pirólises em Reator de Quartzo

O processo de craqueamento das sementes de goiaba foi realizado com as variáveis do processo, tais como temperatura (500-700 °C), massa de amostra (5-11 g), e tempo de estabilização (5-10 min); enquanto o fluxo de gás N₂ (1 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento do forno (30 °C min⁻¹) se mantiveram constante para todos os experimentos realizados. Para a pirólise as amostras foram colocadas no reator de quartzo, em seguida a válvula de fluxo de gás foi aberta e o sistema com a parte de vidro sinterizado foi fechado e inserido no forno refratário. Uma vez definidos esses parâmetros, a decomposição da biomassa foi iniciada. Com o aumento da temperatura, os vapores foram gerados e o líquido pirolítico foi arrastado pelo gás inerte, condensado a uma temperatura de 10 °C e direcionado ao balão coletor. A

Tabela 6 descreve de forma resumida os experimentos e as condições dos processos de pirólise realizados no reator de quartzo da UFRGS.

Tabela 6: Variáveis e condições de pirólise da semente de goiaba realizados no reator de quartzo.

Experimentos	Temperatura (°C)	Massa da Amostra (g)	Tempo de Coleta (min)
I	500	5	5
II	500	11	5
III	600	11	5
IV	600	5	10
V	600	11	10
VI	700	11	5

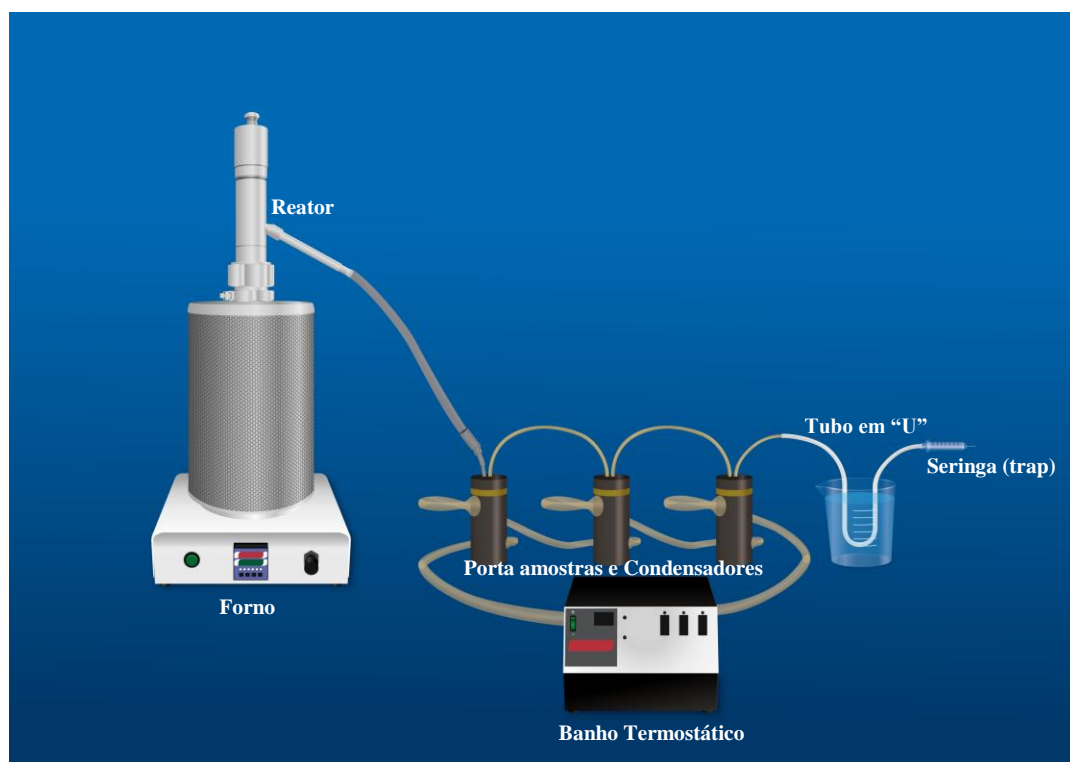
As porcentagens do rendimento dos produtos foram calculadas com base nas equações sugeridas por Nicolini (2013). Para o cálculo de todos os produtos gerados aplica-se o cálculo por diferença de biomassa e produtos obtidos, salientando que o bio-óleo é formado por fase aquosa e fase orgânica e foi considerado para o cálculo de rendimento a fase orgânica. Para o biogás foi levando em consideração tanto os gases não condensáveis como também as perdas do mesmo durante o experimento.

3.4.2 - Descrição Sistema de Pirólise em Reator de Aço Inox Montado Para a Produção de Bio-Óleo

Com base no sistema de pirólise desenvolvido por Moraes *et al.* (2012), realizou-se algumas modificações, dentre as quais pode-se destacar, o tipo do material em que o reator foi confeccionado, a forma de fechamento do reator e o sistema por onde os gases voláteis passavam para serem posteriormente condensados. A unidade experimental foi montada no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP) da Universidade Federal de Sergipe – UFS. O equipamento consiste em um forno de aço inoxidável adequado para altas temperaturas de modelo tubular, possuindo um controlador de temperatura universal microprocessado marca Therma, modelo TH 90DP, relé de estado sólido, potência 1,7 kW, voltagem 220 V e temperatura máxima 1050 °C; carcaça em ferro com pintura epóxi; revestimento térmico com massa refratária; resistência de Kanthal. Trata-se de um forno de leito fixo, refratário, aquecido eletricamente por resistência. O reator é de aço inoxidável, com rosca concêntrica, resistente a altas temperaturas (± 1200 °C) com as dimensões: diâmetro interno 5,3 cm, diâmetro externo 6,6 cm e comprimento de 30 cm, usado para comportar a

biomassa. A conexão foi realizada por tubos de teflon, conectando os três frascos coletores e o mesmo com sistema de refrigeração e uma “trap” (armadilha) de carvão ativado para a coleta do bio-óleo e dos vapores, respectivamente. O cilindro de gás é utilizado para adicionar N_2 no sistema. O banho termostático modelo MQBTC99-20, marca Microquímica Equipamentos LTDA ($\sim 10^\circ C$) serve para refrigeração dos frascos coletores. A **Figura 13** mostra o sistema completo de pirólise empregado nesse trabalho.

Figura 13: Esquema completo do forno de pirólise rápida com o reator de aço inoxidável.



3.4.2.1 - Procedimentos de Pirólises no Reator de Aço Inoxidável

A pirólise realizada na Universidade Federal de Sergipe (UFS) utilizou um forno pré-aquecido com quatro variáveis, massa de amostra (5-20 g), granulometria (10,5 e 18,6 mesh), referente à semente inteira e moída respectivamente, tipos de sais (K_3PO_4 e K_2HPO_4) e quantidade de sal (10 e 20 % m/m), sendo esses sais homogeneizados com a amostra. O objetivo da utilização desses sais foi para verificar seu potencial de quebra da estrutura lignocelulósica. Inicialmente o forno foi pré-aquecido a temperatura de pirólise por 120 minutos sob de fluxo de 1 mL min^{-1} de nitrogênio. Com o forno aquecido, as sementes de goiaba foram introduzidas no reator o qual permaneceu 60 minutos até complementar a pirólise. Durante este período o bio-óleo foi coletado em frascos condensadores, onde a

temperatura da água circulante foi de -3 °C. A **Tabela 7** descreve de forma resumida os experimentos e as condições dos processos de pirólise realizados na UFS.

Tabela 7: Variáveis e condições de pirólise da semente de goiaba.

Experimentos	Massa da Amostra (g)	Granulometria (mesh)	Sal	Proporção de Sal * (%)
I	10	10,5		
II	20			
III				
IV		K ₂ HPO ₄	10	
V			20	
VI			K ₃ PO ₄	10
VII				20

*proporção do sal em relação à massa inicial da amostra.

3.5 - Caracterização da Fração Líquida

3.5.1 - Coleta dos Bio-Óleos

Após o processo de pirólise originou-se biocarvão, fração líquida (bio-óleo + água) e compostos gasosos, sendo os bio-óleos coletados em suas unidades experimentais distintas. No reator de quartzo o bio-óleo foi coletado após o condensador e no reator de aço a coleta do bio-óleo foi realizada nos tubos condensadores. Após resfriar as unidades, realizou-se extração líquido-líquido, ocorrendo a separação das fases (orgânica e aquosa). Em seguida os bio-óleos foram transferidos para um béquer vazio com a massa conhecida e pela diferença de massa foi obtido o rendimento da fração líquida (bio-óleo). O biocarvão foi armazenado para análises posteriores. O rendimento da fração líquida foi calculado em porcentagem de acordo com as normas da ABNT/NBR 8112 (1986) e representado na equação 7.

$$\% \text{ bio - óleo} = \left(\frac{m_3 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \text{ (Equação 7)}$$

Onde:

m_1 = massa inicial da semente (g);

m_2 = massa do béquer vazio (g);

m_3 = massa do béquer com a fase orgânica (g).

3.5.2 - Extração Líquido-Líquido (ELL) do Bio-Óleo do Reator de Quartzo

A fração líquida obtida no processo de pirólise é composta por bio-óleo + água emulsionada, a qual foi separada pelo método de extração líquido-líquido (QUEIROZ *et al.*, 2001).

A emulsão bio-óleo/água foi transferida para um funil de separação, adicionou 20 mL de água e 10 mL de diclorometano. A extração foi repetida por 4 vezes, onde ambas as fases foram coletadas em béqueres diferentes e deixadas na capela para evaporar o solvente presente. As amostras (bio-óleo e água) foram armazenadas no freezer, para análise posterior. Para o cálculo do rendimento do bio-óleo usou-se a equação 7 descrita no item 3.4.1.

3.5.3 - Extração Líquido-Líquido (ELL) do Bio-Óleo do Reator de Aço Inoxidável

A extração líquido-líquido do bio-óleo obtido no reator de aço foi realizada da seguinte forma: Após o processo de pirólise observou-se duas fases imiscíveis na fração líquida (bio-óleo e água), toda a fase aquosa foi separada da fase orgânica, transferida para um tubo de ensaio, onde fez-se a extração utilizando 10 mL de diclorometano. Agitou-se em Vortex® (IKA® VORTEX 1), este procedimento foi repetido por 4 vezes. A fase de topo (bio-óleo) que continha compostos orgânicos foi misturada a fase orgânica, após evaporação do solvente presente, o cálculo do rendimento utilizou a equação 7 descrita no item 3.4.1.

3.5.4 - Análises de Infravermelho

As análises de infravermelho das amostras de bio-óleos foram realizadas em pastilhas de KBr (MERCK), empregando o equipamento VARIAN 640-IR da UFS, com intervalo de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , 32 scans.

3.5.5 - Análises Termogravimétricas

As curvas termogravimétricas dos bio-óleos foram obtidas por meio do equipamento Simultaneous DTA–TG Apparatus, modelo DTG–60H marca Shimadzu, com a variação de temperatura de 30 a 600 $^{\circ}\text{C}$ e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera inerte de gás nitrogênio com fluxo de 100 mL min^{-1} . Para realizar a análise foi utilizado cadinho de alumina de 600 μL e massa da amostra de aproximadamente 5 mg.

3.5.6 - Análises via Cromatografia gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS)

As amostras dos bio-óleos foram derivatizadas antes da análise por GC/MS, devido à presença de compostos polares. Aproximadamente 10 mg do bio-óleo foram transferidos para um frasco de vidro de 1,5 mL, foram acrescentados 300 µL de diclorometano + 40 µL de Piridina + 80 µL do derivatizante BSTFA (N,O-bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida), em seguida, a solução foi homogeneizada em Vortex® (IKA® VORTEX 1), deixando-a em banho de areia (~ 60 °C) por 30 min na chapa aquecedora marca IKA® C - MAG HP7. A amostra foi diluída com diclorometano a 1 mL, para posterior análise no GC/MS.

A caracterização dos bio-óleos obtidos utilizando diferentes reatores foi realizada por cromatografia gasosa /espectrômetro de massas (GC/MS), em um equipamento modelo QP2010 Plus da marca Shimadzu, utilizando hélio (grau de pureza 5.0) como gás de arraste a um fluxo de 1 mL min⁻¹. As condições cromatográficas para os experimentos estão descritos nas **Tabelas 8 e 9**.

Tabela 8: Condições da análise do bio-óleo do reator de quartzo.

Parâmetros	GC/MS
Coluna	ZB-5MS – 5 % fenil 95 % dimetilpolisiloxano (30 m x 0,25 mm DI x 0,25 µm)
Split / Volume Injetado	1:20 / 1,0µL
Temperatura do Injetor	280 °C
Temperatura do Detector	290 °C
Programação da Rampa	50 °C (2 min), 5 °C min ⁻¹ - 200 °C, 10 °C min ⁻¹ 230 °C (5 min), 2 °C min ⁻¹ - 245 °C, 10 °C min ⁻¹ - 390 °C (10 min)
Ionização de Elétrons (EI)	70 eV
Tempo de Análise	63 min

Tabela 9: Condições da análise do bio-óleo do reator de aço inoxidável.

Parâmetros	GC/MS
Coluna	ZB-5MS – 5 % fenil 95 % dimetilpolisiloxano (60 m x 0,25 mm DI x 0,25 µm)
Split / Volume Injetado	1:30 / 1,0 µL
Temperatura do Injetor	280 °C
Temperatura do Detector	300 °C
Programação da Rampa	90 °C (4 min), 5 °C min ⁻¹ -130 °C, 2 °C min ⁻¹ 230 °C (10 min), 2 °C min ⁻¹ – 300 °C (25 min)
Ionização de Elétrons (EI)	70 eV
Tempo de Análise	132 min

Todos os compostos foram tentativamente identificados usando a biblioteca NIST-107, 21 e Wiley 8, sendo somente os considerados os picos que apresentaram similaridade com a biblioteca acima de 85% e área acima de 0,10 %. Além disso, foi confirmado a presença de alguns compostos através da comparação dos espectros da amostra com os seguintes padrões: fenol, eugenol, 4 etilfenol, 2,5 dimetil fenol, 2 terc butil 6 metilfenol, 2,6 dimetoxifenol, 3,5 dimetilfenol, 2 metilfenol, p cresol, guaiacol, 4 cianofenol, 4 metoxifenol, m cresol, 4 metilcatecol, 3,4 dihidroxibenzaldeido e 1,2 dihidroxibenzeno.

Para uma melhor compreensão realizou-se uma análise semiquantitativa dos compostos identificados utilizando as áreas relativas de todos os picos em todas as amostras de bio-óleo.

3.6 - Testes de Melhoramento (*Upgrading*)

3.6.1 - Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores utilizados para os experimentos de melhoramento foram a Amberlyst-15 (A-15), Zircônia sulfatada (S-ZrO₂) e H₂SO₄. Para serem utilizadas foram necessários a preparação dos catalisadores onde foram realizados no Laboratório de Controle da Poluição Atmosférica – LCPA, o mesmo fica localizado na Universidade federal de Sergipe – UFS.

A resina comercial Amberlyst-15 [A-15] foi macerada e colocada em estufa a 120 °C por 3 horas para retirar a umidade.

A zircônia sulfatada (S-ZrO₂) foi obtida a partir de uma mistura de 10g de Zr(OH)₄ suspensas em 200 mL de água deionizada. Em seguida foi adicionada certa quantidade de sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄) numa razão molar Zr(OH)₄/((NH₄)₂SO₄) de 1:6. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 2 horas, sendo posteriormente filtrada e seca numa estufa a 100°C por aproximadamente 12 horas. Em seguida foi calcinada durante 5h a temperatura de 500°C utilizando uma rampa de aquecimento de 5°C/min com fluxo de ar. Essa metodologia foi adaptada do trabalho de Stichert *et al.* (2001). A zircônia não sulfatada foi obtida a partir da calcinação direta do hidróxido de zircônio, nas mesmas condições da zircônia sulfatada.

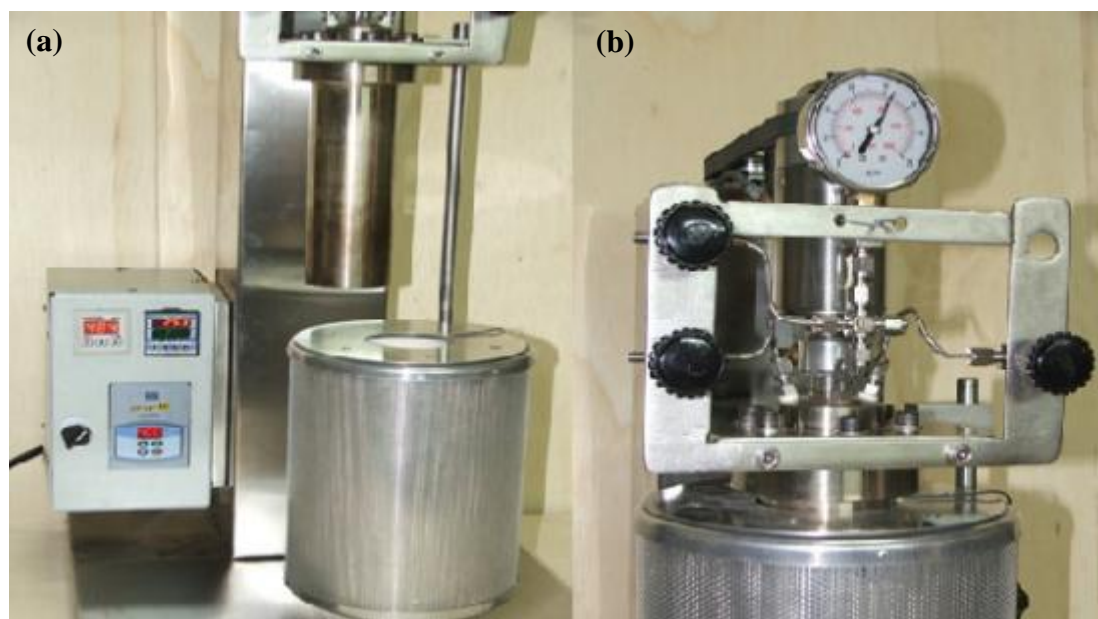
3.6.2 - Reações de Alquilação do Fenol com Diisobutileno

Os testes de melhoramento iniciaram utilizando o fenol, como molécula modelo, para a alquilação com diisobutileno. Os primeiros testes foram realizados sem catalisador e com os catalisadores Amberlyst-15 (A-15), Zircônia sulfatada (S-ZrO₂) e H₂SO₄.

As condições para a reação de alquilação foram: 150 °C, razão molar: 1:1 utilizando 112,21g de diisobutileno, 94,11g de fenol e 3 % de catalisador. Os testes sem catalisadores não obtiveram resultados, por isso não são levados em consideração para a continuidade do trabalho.

O equipamento utilizado para a realização das reações de alquilação é um reator de aço inox com variáveis controladas (**Figura 14**). O mesmo possui um sistema de agitação, painel para controle de temperatura do forno, um termopar interno que permite acompanhamento da temperatura exata do meio reacional, além de um coletor de amostra que permite retirar alíquotas em todas as etapas do procedimento. A pressão da reação é resultante exclusivamente da pressão de vapor dos reagentes na temperatura da reação que ocorre em sistema fechado.

Figura 14: Vista frontal (a) detalhamento da parte superior (b) do reator de aço inox utilizado no trabalho.



Dentre os catalisadores utilizados na conversão de produtos, o catalisador heterogêneo (A-15) foi o que apresentou resultados relevantes, sendo assim realizou-se um planejamento experimental que é empregado no estudo de duas ou mais variáveis de influência. No experimento em questão os fatores estudados são temperatura, razão molar e catalisador. As condições utilizadas no processo de alquilação de fenol com diisobutileno utilizando a resina Amberlyst A-15 estão descritos na **Tabela 10**.

Tabela 10: Condições experimentais para o alquilação de fenol com diisobutileno.

Experimentos	Temperatura (°C)	Razão Molar	Catalisador (%)
I	120	1:1	5
II	120	1:5	1
III	150	1:3	3
IV	180	1:1	5
V	180	1:5	1

Para analisar os produtos da reação de alquilação do fenol com diisobutileno foi utilizado um cromatógrafo gasoso Shimadzu, utilizando hélio (grau de pureza 5.0) 2010 plus com o seguinte método, descritos na **Tabela 11**.

Tabela 11: Condições da análise das reações de alquilação do fenol.

Parâmetros	GC/MS
Coluna	ZB-5MS – 5 % fenil 95 % dimetilpolisiloxano (30 m x 0,25 mm DI x 0,25 µm)
Split / Volume Injetado	1:40 / 1,0 µL
Temperatura do Injetor	280 °C
Temperatura do Detector	280 °C
Programação da Rampa	50 °C (2 min), 10 °C min ⁻¹ -100 °C (3 min), 80 °C min ⁻¹ - 150°C, 15 °C min ⁻¹ -280 °C (10 min)
Ionização de Elétrons (EI)	70 eV
Tempo de Análise	39,42 min

3.6.3 - Reações de Melhoria com Diisobutileno

Mediante a necessidade de grandes volumes (mínimo de ~ 200 mL) de reagentes para a realização da reação em sistema fechado, foi necessário a adaptação para um sistema aberto. A reação em um sistema aberto ocorreu da seguinte forma: em um balão de fundo redondo de 25 mL, foram adicionados a 0,5 mL de amostra (bio-óleo), 1,5 mL de diisobutileno e 130 mg de catalisador (Amberlyst A-15), em seguida fez a conexão com um condensador de 28 cm (resfriado com banho de recirculação na temperatura de 0 °C), e colocou em um banho de silicone aquecido com temperatura de 150 °C para a reação.

Para analisar os compostos orgânicos provenientes da reação de melhoria do bio-óleo foi utilizado o GCxGC/MS, modelo QP2010 Puls da marca Shimadzu para a análise do bio-óleo antes do melhoria e após o melhoria, onde as condições utilizada no equipamento estão descritos na **Tabela 12**.

Tabela 12: Condições da análise para os testes de melhoramento do bio-óleo.

Parâmetros	GCxGC/MS
Coluna	DB-5MS – 5 % fenil 95 % dimetilpolisiloxano (60 m x 0,25 mm DI x 0,25 µm)
<i>Splitless</i> / Volume Injetado	1:30 / 1,0 µL
Temperatura do Injetor	280 °C
Temperatura do Detector	280 °C
Programação da Rampa	100 °C (2 min), 2 °C min ⁻¹ - 190 °C, 10 °C min ⁻¹ 280 °C (20 min)
Ionização de Elétrons (EI)	70 eV
Tempo de Análise	76 min

Para realizar o melhoramento no bio-óleo é necessário uma análise semiquantitativa da fração orgânica pura e examinar se a mesma é rica em compostos fenólicos, sendo estes de extrema importância para a conversão através da reação de alquilação gerando assim de produtos de interesse.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho foi inicialmente realizada a seleção e caracterização físico-química da biomassa, análise termogravimétrica e infravermelho. O processo de pirólise para produção do bio-óleo de semente de goiaba foi dividido em duas etapas. A primeira consiste na realização de testes preliminares, verificando a melhor condição de trabalho para um maior rendimento da fração orgânica, sendo realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), na segunda etapa já com as condições específicas, otimizando o processo com a utilização de sais para a produção de bio-óleo com expectativa de obter um maior rendimento. Para concluir o trabalho foi realizado o melhoramento do bio-óleo, através da reação de alquilação com o diisobutileno para a produção de compostos estáveis.

4.1 - Caracterização da Biomassa

4.1.1 - *Análise Elementar (CHN)*

Os resultados das análises de sementes de goiaba mostraram o carbono (64,07 %), sendo considerado significativo quando comparadas as outras biomassas, oxigênio (22,86 %), hidrogênio (6,18 %) e nitrogênio (3,96 %), verificando que o carbono e oxigênio são os principais componentes da semente de goiaba. A **Tabela 13** apresenta os resultados de caracterizações quanto à análise elementar (CHN) e poder calorífico superior teórico de diferentes biomassas reportado na literatura.

Tabela 13: Valores da análise elementar (CHN) de diferentes biomassas.

Biomassa	C*	H*	N*	O*	Poder Calorífico (MJ kg ⁻¹)	Referência
Semente de mangaba	58,07	8,19	4,61	27,24	23,45	Santos <i>et al.</i> , 2015
Resíduo de óleo de palma	43,6	6,31	0,73	49,23	18,96	Sembiring <i>et al.</i> , (2015)
Semente de goiaba	52,4	6,4	1,5	39,8	20,87	Elizalde-González e Hernández-Montoya (2009)
Semente de goiaba	67,04	6,18	3,96	22,86	24,69	Neste trabalho

*os elementos C, H, N e O estão representados em percentuais.

As biomassas citadas apresentam valores diferentes, quando se trata do mesmo resíduo, só o hidrogênio apresenta valores semelhantes, para os demais elementos apresenta disparidade, esses valores divergentes estão relacionados aos fatores relacionados ao clima, espécie e região de cultivo podendo alterar a composição da matéria prima, o que justifica a discrepância na análise elementar. As baixas concentrações de nitrogênio presentes nas biomassas é uma vantagem ambiental, pois favorecem menores emissões de NO_x (IMAM e CAPAREDA, 2012).

Quando a biomassa apresenta uma proporção maior de hidrogênio e oxigênio em relação ao carbono, isto significa um valor energético reduzido, pelo fato das ligações carbono – oxigênio e hidrogênio – carbono apresentarem uma baixa energia em comparação às ligações de carbono – carbono, enquanto que o alto teor de carbono contribui para o aumento da capacidade energética da biomassa (CUIPING *et al.*, 2004).

Já o poder calorífico, expressa o valor de densidade energética que é liberada através da combustão de 1 kg de biomassa, vendo que o valor obtido nesse trabalho foi superior referente às demais biomassas.

4.1.2 - Teor de Cinzas

O teor de cinzas encontrado nas sementes de goiaba foi de 0,76±0,02 %, para a mesma biomassa resultado semelhante foram encontrados por Pezoti *et al* (2016) com um valor de

0,86 %. Os baixos teores de cinzas encontrados em ambos os trabalhos podem estar associados a uma característica intrínseca da biomassa, que apresenta baixos valores de constituintes inorgânicos.

As cinzas são oriundas da combustão de compostos orgânicos e da oxidação dos inorgânicos presente na biomassa, são constituídas de composto de silício (Si), potássio (K), sódio (Na), enxofre (S), cálcio (Ca), fósforo (P), magnésio (Mg) e ferro (Fe). Quando em alta concentração podem diminuir o poder calorífico, causar perda de energia e sua presença afeta também a transferência de calor. A presença dos metais na biomassa tem uma grande influência nas características da pirólise e na distribuição de produtos (ABRAHAM *et al.*, 2013).

As cinzas podem ser utilizadas como matéria-prima na confecção de diversos materiais aplicados em diferentes ramos industriais e quando removido os metais presentes na mesma, é um material promissor para se utilizar como catalisadores nas reações de craqueamento térmico (FOLETTTO *et al.*, 2005; YEBOAH *et al.*, 2014).

4.1.3 - Teor de Óleo

O óleo da semente de goiaba foi obtido através do método de extração clássica, conhecida como extração Soxhlet, através do método da AOAC. O rendimento de óleo extraído das sementes de goiaba foi de $11,78 \pm 0,45$ %, o valor está dentro da faixa 8 a 16 % estabelecida por Fontanari *et al.* 2007 para as sementes de goiaba. O teor de óleo pode variar conforme a cultura, método de extração e variedade da fruta. Conforme dados da literatura o produto líquido da pirólise (bio-óleo) terá sua composição rica em ácidos graxos devido à presença de óleo na matriz (CASTRO-VARGAS *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2013; HASSEN-TRABELSI *et al.*, 2014).

Segundo Chang e Wang (1947) estudaram o craqueamento térmico de óleos vegetais e propôs um esquema de 16 tipos de reações de decomposição dos triglicerídeos, mostrando que a quebra da molécula origina hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e alcadienos) e ácidos de cadeia curta.

Para os autores Teixeira e Sousa (2013) apresentam dois mecanismos de reações para a clivagem dos triglicerídeos, a primeira reação classificada como craqueamento primário, onde os ácidos carboxílicos que são formados durante a decomposição dos triglicerídeos ocorrendo a quebra das ligações C-O do grupo carboxílico, em seguida o craqueamento secundário (segunda reação), onde os produtos da primeira reação são convertidos em orgânicos de cadeia curta (hidrocarbonetos).

4.1.4 - Teor de Proteínas

O método de Kjeldahl quantifica o teor de proteína, relacionando a transformação de nitrogênio presente nas sementes de goiaba em proteínas, por meio da decomposição da matéria orgânica. O teor de proteína está relacionado com o potencial de degradação do substrato. Segundo Teixeira *et al.* (2011) o baixo teor de proteínas potencializa a degradação, por outro lado, altas concentrações de nitrogênio restringem a degradação da lignina presente na biomassa. A presença de compostos nitrogenados, tais como aminas, amidas e nitrilas, está relacionada com as proteínas (MELZER *et al.*, 2013).

As sementes de goiaba nesse trabalho apresentaram um teor de proteína de $11,81 \pm 0,36$ %, sendo um valor superior ao obtido por Fontanari (2006) que foi de $8,43 \pm 0,12$ %, realizados em sementes de goiaba. Essas diferenças de valores provêm possivelmente pelos fatores relacionados ao clima, solo, estágio de maturação dos frutos e região.

4.1.5 - Teor de Umidade

O teor de umidade é definido como a massa de água contida na biomassa e pode ser expressa tanto na base úmida ou base seca, qual pode ser avaliada pela diferença entre os pesos de uma amostra, após ser submetida à secagem (RENDEIRO *et al.*, 2008).

Quanto maior o teor de umidade maior será a quantidade de água no bio-óleo produzido através da pirólise, sendo que no processo de conversão térmica produz água como um dos seus produtos finais. O presente trabalho apresentou um teor de $3,49 \pm 0,03$ %, o baixo teor de umidade encontrado contribui para uma maior conservação da semente, aumentando assim o tempo de vida útil, uma vez que reduz a água disponível não ocorre a presença dos microrganismos (JAHIRUL *et al.*, 2012).

4.1.6 - Análise do Teor de Fibra, Celulose, Hemicelulose e Lignina

A biomassa lignocelulósica é estruturada em compostos químicos: fibra, celulose, lignina e hemicelulose, onde a degradação desses compostos em uma determinada faixa de temperatura favorece a formação de produtos líquidos na pirólise. O resultado da análise do teor de fibra bruta para as sementes de goiaba foi $11,78 \pm 0,45$ %. Os teores de celulose, hemicelulose e lignina presentes nas sementes de goiaba deste trabalho estão apresentados na **Tabela 14** e são comparados com valores encontrados na literatura.

Tabela 14: Teor de celulose, hemicelulose e lignina em sementes de goiaba.

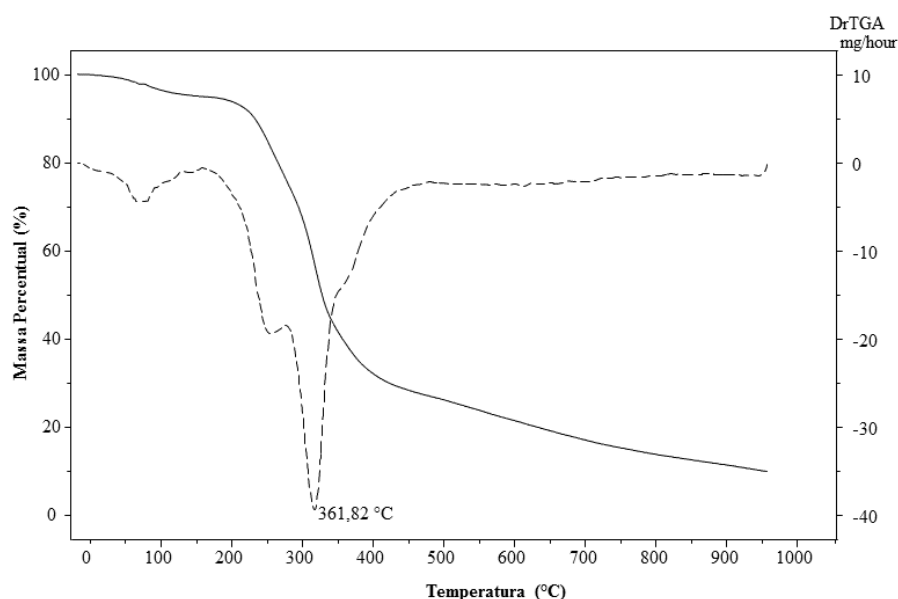
Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referência
48,71	11,52	10,12	Nesse trabalho
60,6	9,2	7,6	Elizalde-González e Hernández-Montoya, 2009.

Os valores dos constituintes da biomassa apresentaram valores diferentes em relação ao trabalho de Elizalde-González e Hernández-Montoya (2009), essa diferença está relacionada que os componentes da biomassa variam a depender do tipo de região em que a biomassa foi cultivada, além de influenciar nos processos de degradação térmica, sendo assim, faz necessário se estudar cada componente visando uma melhoria nos processos de conversão para obtenção de combustíveis e produtos químicos com elevada seletividade e eficiência (PASANGULAPATI *et al.*, 2012).

4.1.7 - Termogravimetria (TG)

Os compostos presentes na biomassa em maiores quantidades são: celulose, lignina, hemicelulose e triglicerídeos, a degradação térmica dessas substâncias depende da composição química dos materiais. Os resultados das análises foram representados por meio de curva termogravimétrica, que permitem a determinação dos mecanismos de decomposição desses compostos e uma possível avaliação da taxa de pirólise (ANTAL e GRONLI, 2003; CARRIER *et al.*, 2011). A **Figura 15** apresenta o gráfico obtido de análise térmica, observa-se o comportamento relativo às perdas de massas da semente de goiaba seca.

Figura 15: Curva termogravimétrica da semente de goiaba.



A semente de goiaba apresenta três estágios de perda de massa relativos que estão diretamente relacionados à degradação térmica dos seus constituintes como hemicelulose, celulose, lignina, triglicerídeos e outros, que. A hemicelulose, devido ao seu caráter fortemente amorfo, decompõe-se em uma faixa de temperatura de 200 – 260 °C, a celulose degrada-se entre 240 – 260 °C e a lignina que apresenta uma estrutura altamente aromática e polimerizada, a sua decomposição inicia-se em baixas temperaturas e pode continuar a sua degradação até a temperatura de 950 °C, isto porque a lignina apresenta uma alta estabilidade térmica, com maior dificuldade de decomposição que a celulose e hemicelulose, sendo responsável por grande parte da formação de carvão, resíduo final da pirólise (YANG *et al.*, 2007; BURHENNE *et al.*, 2013). De modo geral foi observado que o gráfico termogravimétrico apresentou uma decomposição da biomassa na temperatura até 450 °C com perda de 80 % em amostra de semente de goiaba.

Para a semente de goiaba observou-se uma perda de 5,85 % no primeiro estágio que vai de 30 - 100 °C temperatura de referente à perda de umidade intersticial presente na biomassa, o segundo estágio na faixa de 100 - 200 °C apresentou uma perda de 65,60 %, correspondente à decomposição da parte celulósica e compostos voláteis (RIEGEL *et al.*, 2008). O terceiro estágio em 200 - 500 °C com perda em massa de 6,09 %, no qual é dado pela quebra das moléculas de lignina (compostos de alta massa molar) e triglicerídeos. A partir de 600 °C, o resíduo da pirólise da semente se decompõe lentamente com perda de massa menor aproximando-se a uma constante, verificando a carbonização da amostra em atmosfera inerte.

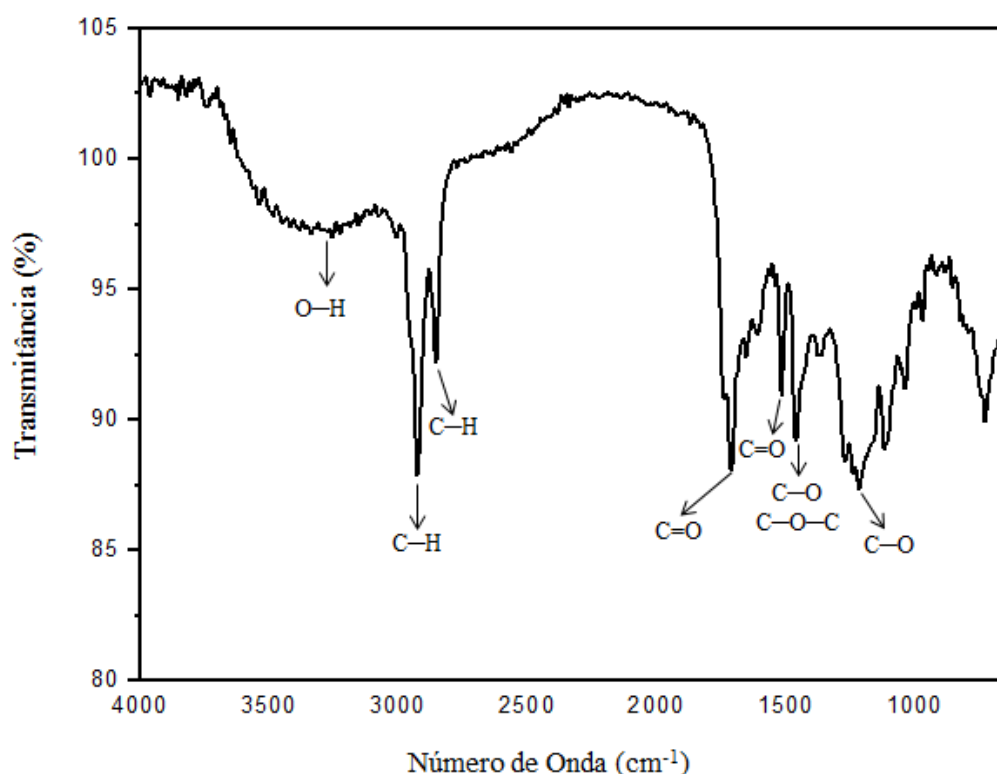
Garcia-Maraver *et al.* (2013) verificaram a decomposição térmica em resíduos de plantação de oliveiras, para analisar a composição da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) a fim de obter uma melhor compreensão do seu comportamento térmico em condições de combustão. Em relação à análise termogravimétrica foi possível concluir que a degradação térmica ocorre em duas etapas: a primeira acontece nos compostos da celulose que são volatilizados. Enquanto que os componentes da lignina reagem com o oxigênio difundido com baixa reatividade, quando a temperatura de 450 °C foi atingida não havia compostos da celulose, enquanto a lignina ainda estava presente, ocorrendo assim a sua degradação, sendo possível confirmar que, a sua degradação da lignina inicia em baixas e vai até altas temperaturas.

4.1.8 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, com acessório de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), vem sendo empregada como um prognóstico dos parâmetros físico-químicos (ROUFF *et al.*, 2006). As análises por FTIR-ATR são rápidas e proporcionam um sinal conhecido como banda e utilizam poucas quantidades de amostras.

A **Figura 16** mostra o espectro de infravermelho da semente de goiaba. A banda em 3340 cm⁻¹ (A) refere-se ao estiramento O—H que pode ser característico de água, ácidos carboxílicos, álcool e fenol, sendo estes provenientes das moléculas de elevada massa molecular que constituem a biomassa. Estiramentos de hidrocarbonetos alifáticos (alcanos e alcenos) foram observados com as absorções em 2920 cm⁻¹ (B) e 2835 cm⁻¹ (C). As bandas em 1750 cm⁻¹ (D) e 1500 cm⁻¹ (E) atribuem-se ao estiramento carbonila, possivelmente de cetona, aldeído, éster e ácido carboxílico, a qual pode ser explicada pela presença da hemicelulose, em 1490 cm⁻¹ (F) e 1040 cm⁻¹ (G) o estiramento C—O e C—O—C pode ser correspondido aos grupos funcionais fenóis, ésteres, éter, álcoois primários, secundários e terciários (SHADANGI e MOHANTY, 2014; LIMA *et al.*, 2014).

Figura 16: Espectro de reflectância da semente de goiaba previamente seca.



A amostra apresentou estiramentos de distintos grupos funcionais presentes na matéria-prima (celulose, hemicelulose, lignina, proteínas e ácidos graxos, entre outros compostos). A **Tabela 15** mostra os resultados obtidos na caracterização da biomassa com o infravermelho, com a descrição das bandas e sua classe química.

Tabela 15: Regiões de frequência, grupos funcionais e classe dos compostos nas sementes de goiaba.

Grupo funcional	Nº de Onda (cm ⁻¹)	Classe química	Origem da Biomassa
O—H	3340	água, ácido carboxílico, fenol e álcool	lignina e triglicerídeos
C—H	2920 e 2835	alcano e alceno	reação secundária dos triglicerídeos
C=O	1750 e 1500	cetona, aldeído, éster e ácido carboxílico	lignina, celulose, hemicelulose e triglicerídeos
C—O e C—O—C	1490	álcool, éster e éter	Celulose e hemicelulose
C—O	1040	fenóis, ésteres, éter, álcoois primários, secundários e terciários	lignina, celulose e hemicelulose

4.2 - Pirólise da Semente de Goiaba no Reator de Quartzo

4.2.1 - Rendimentos da Pirólise

As condições experimentais iniciais foram baseadas no trabalho de Moraes *et al.* (2012), que estudaram testes de pirólise em palha de cana de açúcar. Visando a otimização do rendimento dos produtos obtidos com a pirólise foi mantido o fluxo N_2 (1 mL min^{-1}) e algumas das variáveis foram monitoradas, tais como temperatura ($500 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$), massa de amostra (5 e 11 g) e tempo de coleta (5 e 10 min). A temperatura mínima de pirólise da semente de goiaba foi definida a partir dos resultados das análises de TG.

A **Tabela 16** apresenta os rendimentos do biocarvão, bio-óleo e biogás no reator de quartzo em todas as condições experimentais. O percentual de rendimento do bio-óleo foi obtido após a extração líquido-líquido.

Tabela 16: Rendimentos da pirólise da semente de goiaba.

Experimentos	Bio-óleo (%)	Biocarvão (%)	Biogás Teórico* (%)	Água (%)	Bio- óleo+Água (%)
I	10,7	20,7	64,6	3,9	14,6
II	17,1	22,0	46,1	14,8	31,9
III	14,5	21,6	58,1	5,9	20,4
IV	6,7	20,7	66,1	6,6	13,2
V	14,3	20,8	59,3	5,6	19,9
VI	12,2	18,8	60,7	8,3	20,5

Condições de Pirólise: Experimento I: $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 g, 5 min; Experimento II: $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 11 g, 5 min; Experimento III: $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 11 g, 5 min; Experimento IV: $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 g, 10 min; Experimento V: $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 11 g, 10 min; Experimento VI: $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 11 g, 5 min. *Biogás = $100\% - (\text{biocarvão} (\%) + \text{bio-óleo} (\%) + \text{água} (\%))$.

O percentual de bio-óleo variou entre 6,7 % e 17,1 %, sendo que o experimento II ($500 \text{ }^\circ\text{C}$, 11 g, 5 min) apresentou o maior percentual. O percentual de biocarvão não apresentou diferenças significativas, porém o teor de biogás variou de 46,1 % a 66,1 %, a condição mais favorável para a produção de biogás foi a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 5g e 10 min de coleta.

Ao comparar os experimentos de pirólises I e II verificou-se que não houve variação significativa nos rendimentos de biocarvão (20,7 - 22,0 %), porém a quantidade de bio-óleo aumentou cerca de 38 % quando aumentou a quantidade de biomassa de 5 g para 11 g. O mesmo efeito também ocorre nos experimentos IV e V a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Já os experimentos II, III e VI ocorreram a temperatura de 500, 600 e $700 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente e apresentaram um decréscimo na produção de bio-óleo e biocarvão a

medida que a temperatura aumentava, pois em temperaturas mais altas a produção de compostos gasosos são gerados com mais facilidade. De acordo Shadangi e Mohanty (2014), quando se trabalha em temperaturas elevadas, as reações ocorrem em menor tempo de pirólise, apresentando assim maiores rendimentos do bio-óleo, enquanto que a diminuição da temperatura provoca redução no percentual dos gases e líquidos e aumenta os sólidos, devido a uma melhor decomposição da celulose e hemicelulose.

Segundo Tsai *et al.* (2007) quando se altera o tempo de coleta pode haver influência no processo de pirólise. Já que em tempos curtos minimizam as reações de craqueamento secundárias, favorecendo a formação de gases como H_2 , CO e CO_2 e hidrocarbonetos leves (CH_4 , C_2H_2 e C_2H_6). Em contrapartida, os tempos longos diminuem o rendimento do bio-óleo formando mais biogás, porém nos experimentos III e V, onde houve variação do tempo de coleta de 5 min para 10 min, o rendimento de bio-óleo foi semelhante nas duas condições mostrando que nestas condições não houve diferenças significativas para a produção de bio-óleo.

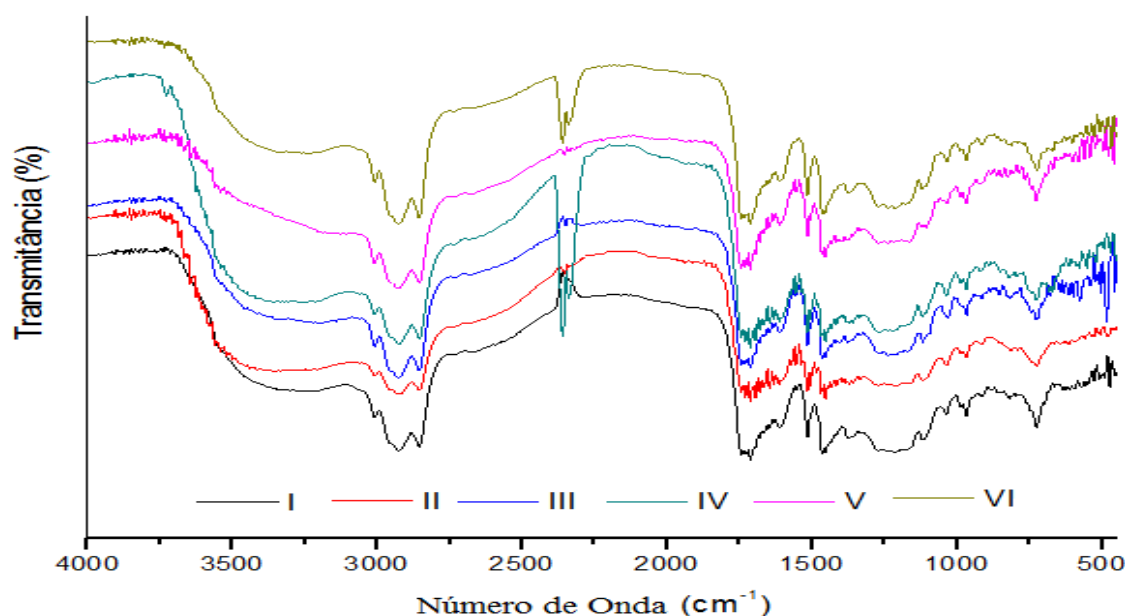
4.3 - Caracterização do Bio-Óleo Produzido no Reator de Quartz

4.3.1 - Análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O bio-óleo é o principal produto de interesse nesse trabalho, constituído por uma gama de diversos compostos, o que o torna uma matriz complexa para sua caracterização. A técnica utilizada foi de espectroscopia de absorção no infravermelho para a identificação de grupos funcionais e/ ou ligações presentes nos constituintes do bio-óleo.

A **Figura 17** apresenta os espectros de infravermelho dos bio-óleos produzidos a partir da pirólise de semente de goiaba. O perfil mostrou similaridade entre todas as amostras analisadas.

Figura 17: Espectros de infravermelho dos bio-óleos em reator de quartzo.



Condições de Pirólise: Experimento I: 500 °C, 5 g, 5 min; Experimento II: 500 °C, 11 g, 5 min; Experimento III: 600 °C, 11 g, 5 min; Experimento IV: 600 °C, 5 g, 10 min; Experimento V: 600 °C, 11 g, 10 min; Experimento VI: 700 °C, 11 g, 5 min.

A presença de banda larga na região entre 3200 e 3400 cm^{-1} pode ser identificada como estiramento assimétrico (ν_{as}) dos grupamentos O—H, característicos para bio-óleos que contém fenóis, álcoois e água em sua composição (PAIVA *et al.*, 2001).

As cadeias alifáticas são confirmadas através dos estiramentos assimétricos e simétricos de grupamentos C—H em fragmentos CH_3 e CH_2 na região entre 2800-3100 cm^{-1} , assim como pelas deformações angulares (δ) entre 1350-1475 cm^{-1} . Ou seja, indicando a presença de hidrocarbonetos (alcanos e alcenos).

A absorção do grupo funcional C=O na região de 1650-1750 cm^{-1} apresenta uma banda forte que indica a presença de aldeídos, cetonas, ésteres ou ácidos orgânicos. Entre 1575 e 1675 cm^{-1} pode ser observado o estiramento de ligação C=C, o que confirma a presença de alcenos e aromáticos, este último sendo confirmado com banda em 740 cm^{-1} correspondente às deformações angulares das ligações C—H em anéis aromáticos.

Uma banda intensa pode ser verificada na região entre 2300—2450 cm^{-1} , que é atribuída ao CO_2 atmosférico (embora, antes de cada análise tenha sido realizado um *background*). É importante ressaltar que comparando com dados de FTIR de biomassas lignocelulósicas da literatura Kader *et al.* (2013) e Santos *et al.* (2015), se pôde concluir que a presença do CO_2 não interferiu na qualidade da interpretação dos gráficos.

A análise dos FTIR's dos bio-óleos de semente de goiaba após a extração da água indica a presença das seguintes classes de compostos orgânicos em suas respectivas composições: alcanos, alcenos, fenóis, ácidos orgânicos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres, sendo que estes foram provenientes da quebra das moléculas de lignina, celulose, hemicelulose e óleo vegetal, conforme descrito na **Tabela 17**.

Tabela 17: Relação de funções químicas identificadas preliminarmente em espectros de FTIR do bio-óleo.

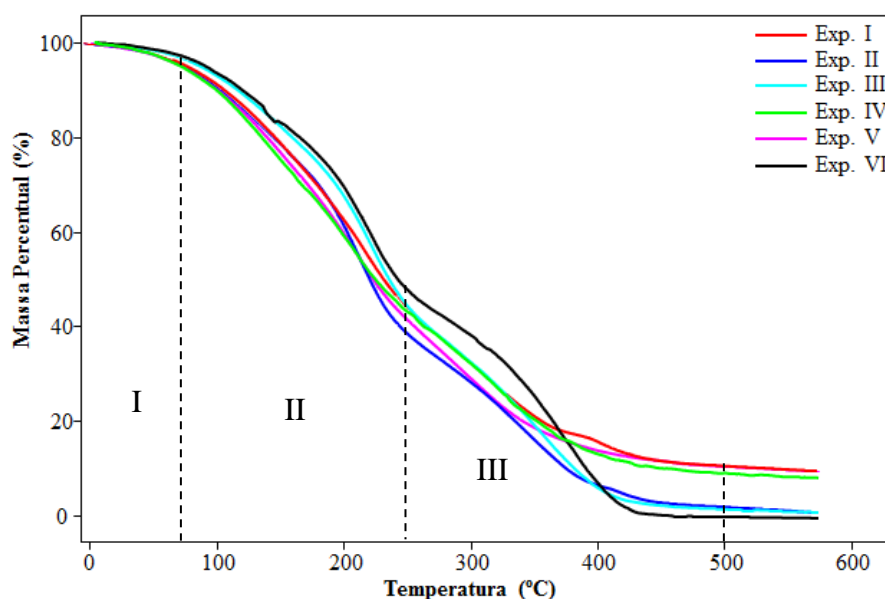
Número de Ondas (cm ⁻¹)	Atribuição	Grupo Funcional
3200 e 3400	O—H	fenóis, álcoois, ácidos e água
2800-3100	C—H	alcanos e alcenos
1350-1475	C=O	aldeídos, cetonas, ésteres e ácidos
1650-1750	C=C	alcenos e aromáticos
1575 e 1675		

4.3.2 - Análise de Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica fornece informações acerca de composição química e estabilidade térmica do óleo de pirólise (KANAUJIA *et al.*, 2013). É conhecida como uma técnica de análise essencialmente quantitativa, empregada para medir variações de massas sofridas pela amostra, em função da temperatura ou do tempo. Na **Figura 18** estão apresentadas as curvas termogravimétricas das amostras dos bio-óleos obtidas a partir da pirólise da semente de goiaba.

O perfil das curvas apresenta a decomposição dos compostos presentes nos bio-óleos na faixa de temperatura de 100 a 400 °C, demonstrando que a maior parte dos compostos são voláteis e/ou semi-voláteis.

Figura 18: Curvas termogravimétricas das amostras dos bio-óleos de semente de goiaba.



Condições de Pirólise: Experimento I: 500 °C, 5 g, 5 min; Experimento II: 500 °C, 11 g, 5 min; Experimento III: 600 °C, 11 g, 5 min; Experimento IV: 600 °C, 5 g, 10 min; Experimento V: 600 °C, 11 g, 10 min; Experimento VI: 700 °C, 11 g, 5 min.

Podemos observar três estágios de perdas de massa, na primeira região (< 100 °C) ocorre principalmente à perda de umidade, na segunda região (100 - 240 °C) se inicia a decomposição dos compostos de menor massa molar e alguns voláteis, na terceira região (240-500 °C) distingue-se a decomposição dos compostos de alta massa molecular e acima de 500 °C ocorre à carbonização dos bio-óleos.

Os experimentos apresentam curvas com regiões semelhantes, pequenas diferenças foram percebidas. O experimento I apresentou perda de massa em torno de 61,18 % na faixa de temperatura de 30-300 °C e o restante da perda até 500 °C, o experimento V apresentou uma perda de massa 64,09 % na mesma temperatura, a perda total foi de 88,87 % e 89,15 % para ambos, esses não acompanham os demais devido a possível presença de cinzas presentes na amostra, apresentando uma perda menor que 90 %.

O experimento VI apresentou uma menor perda de massa em relação aos demais experimentos, com 56,97 % até a temperatura de 300 °C, porém até 450 °C tem sua totalidade decomposta demonstrando que o bio-óleo formado também possuem compostos com alta massa molecular que não haviam sido degradados durante o processo de pirólise, para o mesmo experimento, quando avaliamos a perda na faixa de temperatura de 30-500 °C, obteve uma perda de 100 %. Para avaliar melhor a eficiência do processo a **Tabela 18** apresenta os percentuais das perdas de massas em duas faixas de temperatura para todas as amostras de bio-óleos.

O Experimento II apresentou o melhor índice (65,79 %) de perda de massa até 300 °C, comprovando que nesta condição, o bio-óleo gerado possui em sua constituição parte de compostos voláteis e menor conteúdo de compostos de alta massa molecular, já na faixa de 30-500 °C foi de 97,58 %. Para o experimento III houve uma perda de 61,19 % na temperatura de 300 °C, na faixa de 30-500 °C é de 98,46 %.

Tabela 18: Percentual de perda de massa dos bio-óleos.

Experimentos	Temperatura (°C) *	
	Perda de Massa (%)	
	30-300	30-500
I	61,18	88,87
II	65,79	97,58
III	61,19	98,44
IV	61,79	90,47
V	64,09	89,15
VI	56,89	100

*As faixas de temperaturas foram adotadas para todos os experimentos.

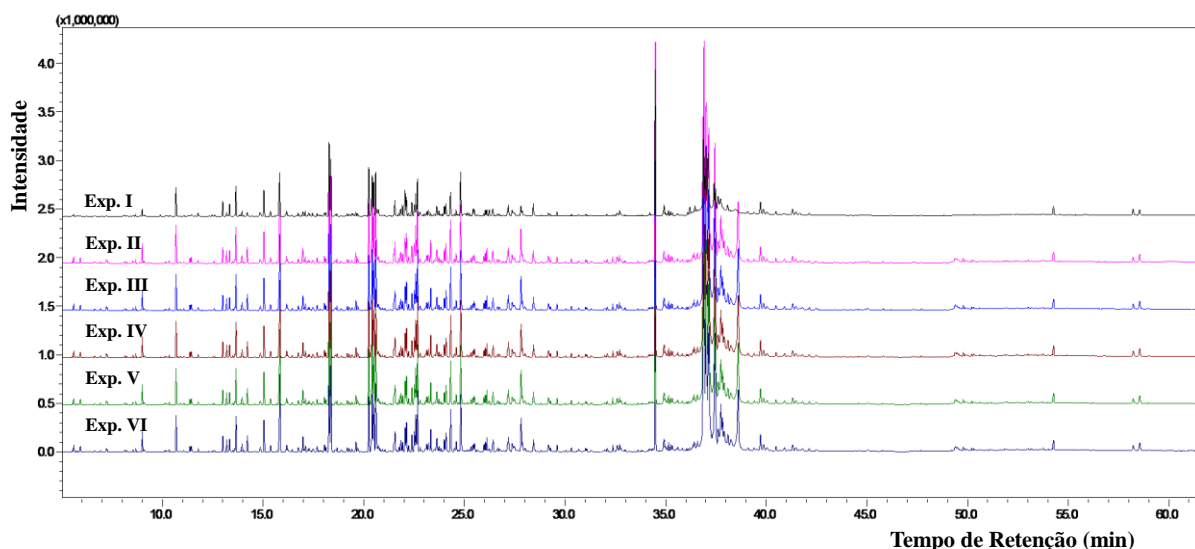
As curvas dos bio-óleos obtido através da análise termogravimétrica apresentaram similaridade, onde podemos verificar a estabilidade térmica das amostras após o processo de pirólise, verificando as regiões da temperatura referente as perdas de massas dos compostos de baixo e alto peso molecular. Santos *et al.* (2015) analisaram bio-óleos oriundo da pirólise da semente de mangaba e obtiveram perda de massa ≈ 90 % na temperatura de 400 °C, comprovando que nesta condição, o bio-óleo produzido possui em sua composição grande parte de compostos voláteis e menor quantidade de compostos de alta massa molecular.

4.3.3 - Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS)

O bio-óleo apresenta uma grande complexibilidade, com uma variedade de compostos com baixa e alta massa molecular provenientes da degradação da celulose, hemicelulose, lignina e triglicerídeos. Neste trabalho, além das análises por infravermelho e termogravimetria foi utilizada a cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS) para identificar a composição química das amostras de bio-óleos da semente de goiaba. A

Figura 19 apresenta os cromatogramas de íons totais (TIC) para todas as amostras de bio-óleos.

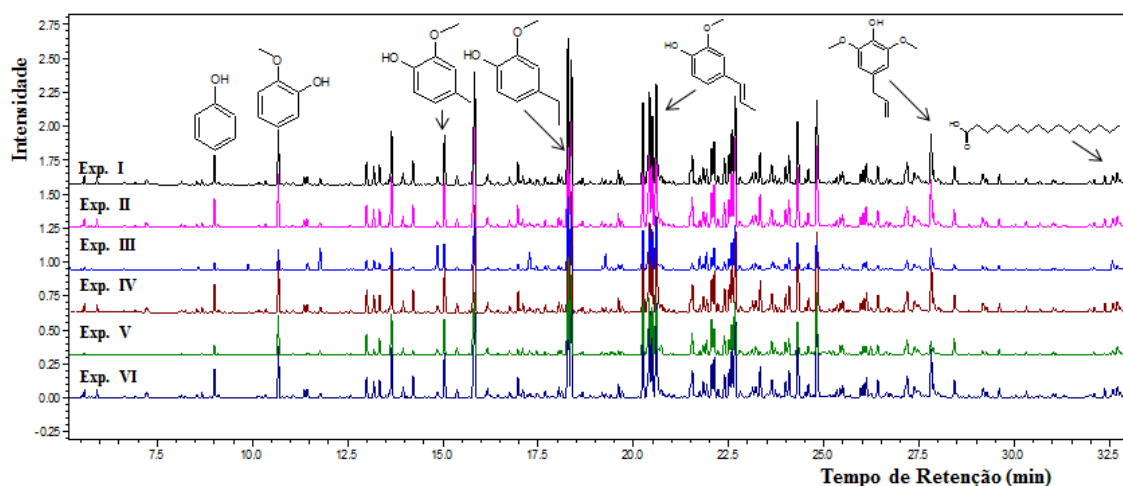
Figura 19: Cromatogramas de Íons Totais (TIC) dos bio-óleos da semente de goiaba.



Os TIC obtidos nos cinco experimentos apresentaram uma similaridade no perfil e na composição química quanto aos compostos majoritários. Para realizar a identificação, dos compostos dos bio-óleos, foi realizada comparando os espectros dos compostos com a referência apresentada pelas bibliotecas do software do equipamento, considerando àqueles com índice de similaridade acima de 80 %.

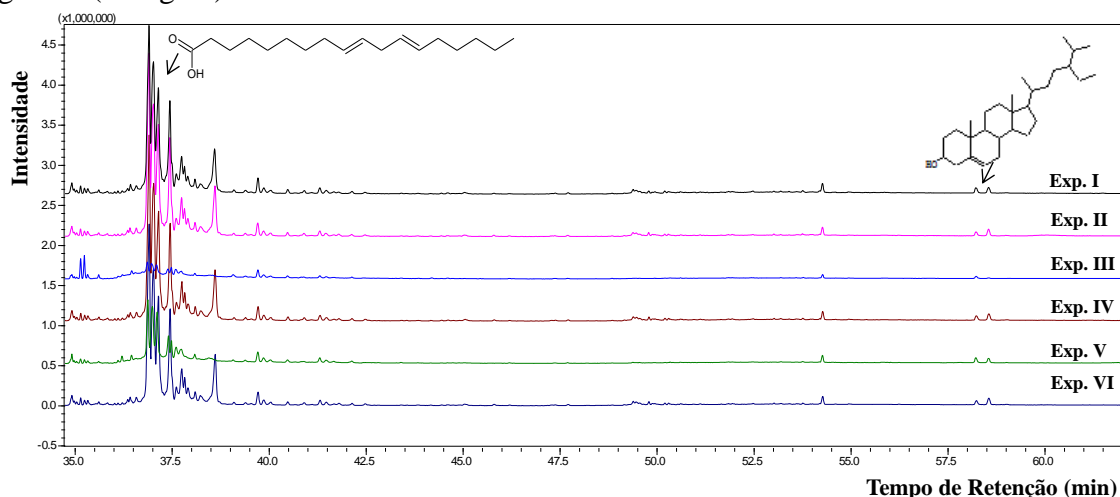
Os cromatogramas foram divididos em duas regiões e apresentados de forma ampliada nas **Figuras 20 e 21**, para melhor visualização da separação dos picos e classificação dos compostos. Na 1ª região (**Figura 20**), o tempo vai de 5 a 32 minutos, foram identificados compostos de fenóis e ácidos, proveniente da quebra da biomassa.

Figura 19: Cromatogramas de Íons Totais (TIC) expandidos dos bio-óleos da semente de goiaba (1ª região).



A **Figura 21** apresenta o cromatograma da 2ª região, onde foi delimitada de 32 a 60 minutos, nessa faixa todos os bio-óleos apresentaram a mesma composição, ou seja, foram identificados os compostos majoritários, como os ácidos hexadecanóico, octadecadienóico, octadecenóico e funções mistas.

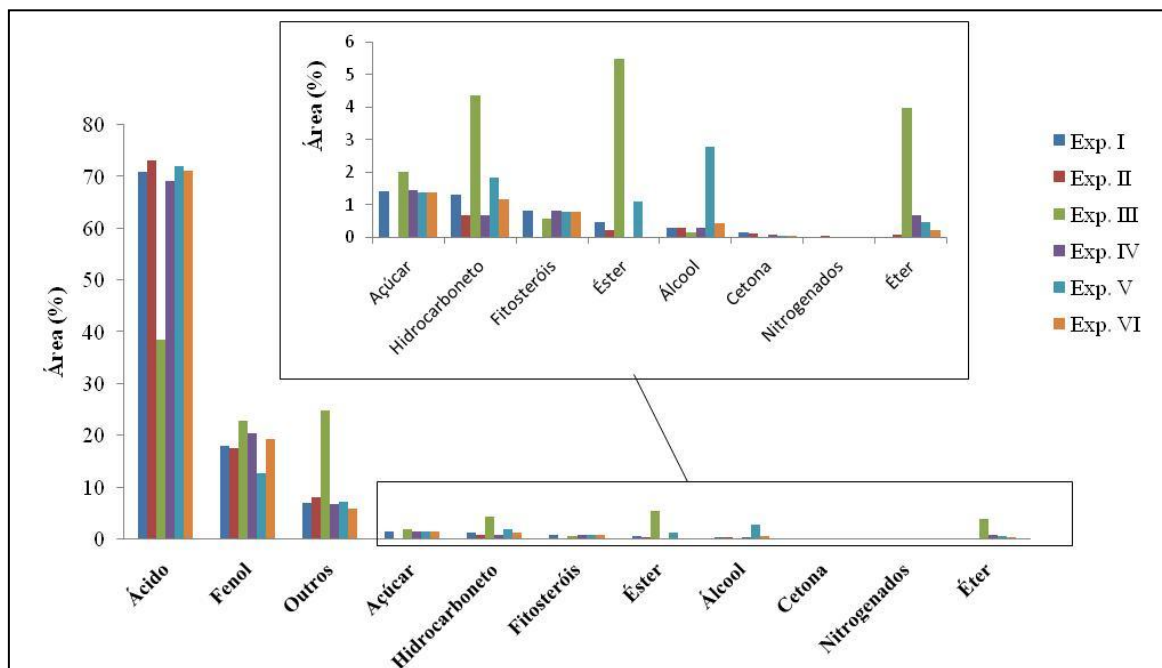
Figura 20: Cromatogramas de Íons Totais (TIC) expandidos dos bio-óleos da semente de goiaba (2ª região).



Os experimentos apresentaram uma composição similar, mas uma diferença na área percentual, quando analisando separadamente. A presença de compostos como fitosteróis, levoglucosano e monoglicerídeos demonstram que nestas condições não houve uma pirólise completa. A **Figura 22** apresenta um gráfico contendo todos os experimentos e sua área percentual para cada classe de composto. Para uma melhor compreensão entre as amostras foram classificadas de acordo com os grupos químicos presentes. Quando comparamos os experimentos não há uma diferença na identificação dos compostos, somente no percentual de bio-óleo produzido.

Os compostos predominantes na maioria dos experimentos foram os ácidos e compostos fenólicos, o percentual variou 38,4% a 73,0 % e 12,7 à 22,8 % , respectivamente , totalizando aproximadamente ≈ 90 % dos compostos identificados. As demais classes de compostos obtiveram valores inferiores a 5 %, com exceção do experimento III nas seguintes condições: 600 °C de temperatura, 11 g de amostra e 5 min, que apresentou cerca de 25 % de outros compostos oxigenados, resultado este, que poderia ser explicado pela fragmentação da hemicelulose e celulose (HUBER *et al.*, 2006).

Figura 21: Área percentual e compostos presente nos bio-óleos obtidos através da semente de goiaba.



Os ácidos encontrados nesse trabalho variaram de C4 a C23, sendo o ácido oleico, ácido linoleico e ácido palmítico, os mais abundantes. Segundo Wang *et al.* (2012), esses ácidos presente no bio-óleo promovem a corrosão de equipamentos e incrustações, diminuem o poder calorífico e aumentam a viscosidade, esses problemas limitam o seu uso e suas aplicações estáticas. Sendo um grande problema na indústria petroquímica na hora de sua reutilização. Segundo Maher e Bressler (2007) este problema poderia ser contornado adequando os parâmetros de pirólise com maior tempo de residência ou fazer o processo de recirculação do bio-óleo.

O aumento de tempo favorece as quebras de moléculas de alta massa em moléculas menores, isso devido ao reciclo que ocorre dentro do reator. Os compostos fenólicos presentes nesse bio-óleo são originado da quebra da lignina, o seu uso pode ser na produção de resina convencional, onde ocorre a substituição de fenol em fenol-formaldeído (TORRI *et al.*, 2016).

De acordo com os testes preliminares realizados no reator de quartzo, o experimento II apresentou o maior rendimento de bio-óleo 17,1 %, utilizando a seguinte condição: 500 °C, 11 g de amostra e tempo de pirólise de 5 min. Na identificação dos compostos foi possível verificar que nessa condição apresentou 73 % de ácidos carboxílicos, sendo esta que apresenta maior percentual desta classe quando comparado aos demais experimentos. Além disso, no experimento II não foi identificado a presença de levoglucosano e fitosteróis. Por isso, a partir desses resultados foram realizados experimentos na temperatura de 500 °C no reator de aço inox com adição de sais no processo de pirólise.

4.4 - Pirólise da Semente de Goiaba no Reator de Aço Inox

4.4.1 - Rendimentos da Pirólise

Mediante os resultados obtidos nos testes preliminares realizados no reator de quartzo da UFRGS, o experimento II (500°C, 11g de amostra e 5 minutos de coleta) alcançou um maior rendimento de bio-óleo com menor gasto de energia. Para os experimentos executados em reator de aço inox foram fixados a temperatura de pirólise (500 °C), fluxo de N₂ (1 mL min⁻¹) e tempo de coleta (60 min) e algumas variáveis foram avaliadas, tais como massa de amostra (10 e 20 g), granulometria, adição de sal (K₂HPO₄ e K₃PO₄) e proporção do sal (10 e 20 %). O rendimento mássico dos produtos obtidos nas pirólises da semente de goiaba está apresentado na **Tabela 19**.

O cálculo realizado para obtenção dos rendimentos dos produtos obtidos durante a pirólises foram determinados segundo a equação proposta por Nicolini *et al.* (2013). Enquanto que, para as amostras com adição de sal, os rendimentos de biocarvões foram calculados retirando a fração de sal adicionado no processo por meio de uma lavagem com água destilada, considerando que não houve degradação dos sais.

Tabela 19: Rendimentos pirólise da semente de goiaba.

Experimentos	Bio-óleo (%)	Biocarvão (%)	Biogás Teórico (%)	Água (%)	Bio-óleo + Água (%)
I	22,78	35,47	28,48	13,27	36,05
II	18,85	36,12	27,92	17,12	35,96
III	23,94	35,27	21,82	18,96	42,91
IV	17,09	36,55	25,63	20,73	37,82
V	22,46	35,71	17,72	24,11	46,58
VI	20,92	38,50	17,65	22,92	43,84
VII	18,15	39,80	20,98	21,08	39,22

Condições de Pirólise: Experimento I: 10 g, semente inteira; Experimento II: 20 g, semente inteira; Experimento III: 20 g, semente moída; Experimento IV: 20 g, 10 % de K₂HPO₄, semente moída; Experimento V: 20 g, 20 % de K₂HPO₄, semente moída; Experimento VI: 20 g, 10 % K₃PO₄, semente moída; Experimento VII: 20 g, 20 % K₃PO₄, semente moída.

Nos experimentos I e II variaram a quantidade de biomassa utilizada (semente inteira), o aumento da massa de 10 g (Exp. I) para 20 g não foi significativa nos rendimentos de biocarvão e biogás, já para o bio-óleo houve um diminuição de 22,78 % (exp. I) para 18,85 % (exp. II), ou seja, à medida que aumentou a quantidade de biomassa no reator diminuiu o bio-óleo.

Quando comparamos os experimentos II e III, onde o experimento II utilizou-se semente inteira (10,5 mesh) e experimento III utilizou semente moída (18,6 mesh), não houve alteração nos valores de biocarvão. Porém, o rendimento de bio-óleo aumentou conforme o aumento da área superficial da biomassa, favorecendo assim o aumento do produto líquido. Lu *et. al.* (2010), verificaram que o tamanho das partículas da biomassa pode influenciar no rendimento de pirólise, pois quando as partículas são maiores a dissipação de calor ocorre lentamente e consequentemente os rendimentos de voláteis tendem ser menor, enquanto que partículas menores são aquecidas uniformemente, confirmando um maior rendimento de gases condensáveis.

Nos demais experimentos (IV, V, VI e VII) foram utilizados sal fosfato de potássio dibásico (K_2HPO_4) ou sal fosfato de potássio tribásico (K_3PO_4) para avaliar a influência destes sais na degradação do material lignocelulósico presente na biomassa.

Nos experimentos IV e V foram utilizados o sal fosfato de potássio dibásico (K_2HPO_4) nas proporções de 10 e 20% em relação a quantidade de biomassa, respectivamente. O experimento V apresentou um maior rendimento de bio-óleo em relação ao experimento IV, com 22,46 % utilizando 20 % de K_2HPO_4 , apresentando uma menor produção de biogás. Já para os experimentos VI e VII, em que houve a utilização do sal fosfato de potássio tribásico (K_3PO_4), observou-se uma diminuição no rendimento de bio-óleo quando aumentou a concentração de 10 % de sal para 20 %, de 20,92 % para 18,15 %, respectivamente, porém a quantidade de biogás aumentou na mesma proporção. Estes fatos sugerem que quando utilizado o K_3PO_4 houve maior quebra da estrutura da biomassa favorecendo a formação de moléculas menores para formação do biogás.

Os experimentos realizados com adição de sal (K_2HPO_4 ou K_3PO_4) apresentaram maior teor de água na fase líquida, variando o percentual de 20,73 % a 24,11 %, enquanto que os experimentos sem sal apresentaram no máximo 18,96 % de água. Embora os experimentos com adição de sal tenham apresentado maiores rendimentos na fração líquida (bio-óleo + água) a melhor condição para a produção de bio-óleo foi utilizando 20 g de biomassa moída sem adição de sal.

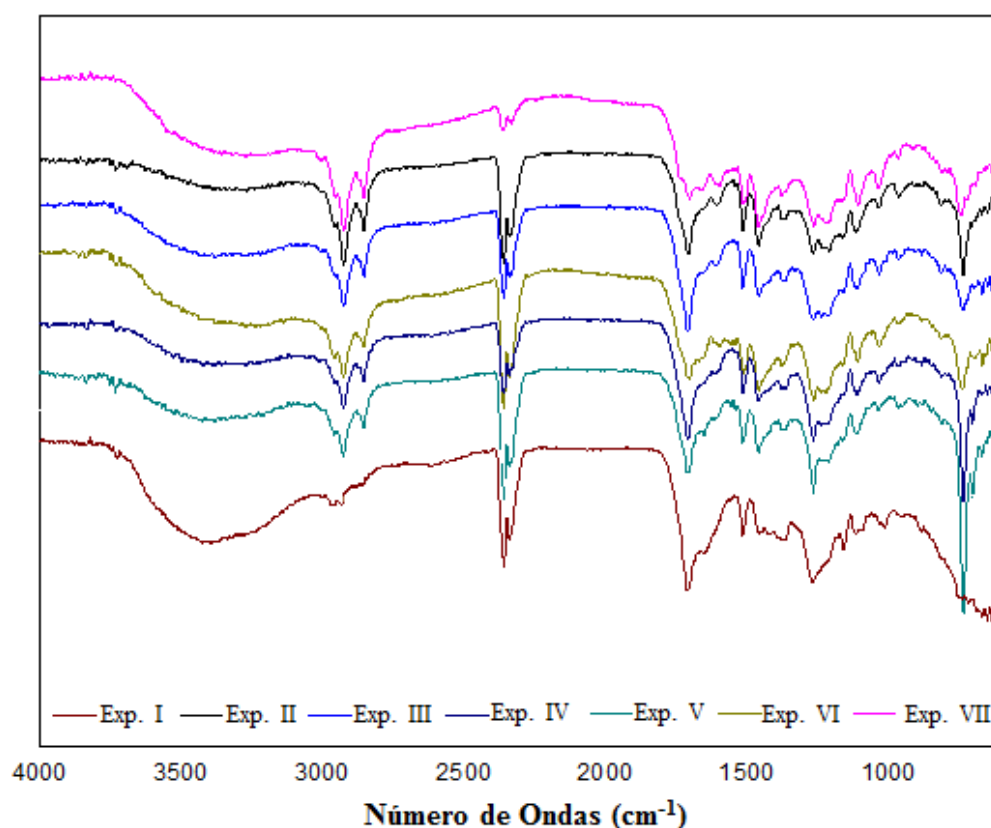
De maneira geral o reator de aço inox apresentou maior produção de bio-óleo que o reator de quartzo. A produção, nas melhores condições, aumentou de 17,1 % para 23,9 %. Porém a produção de biogás foi reduzida consideravelmente de 66,1 % para 28,4 %.

4.5 - Caracterização do Bio-Óleo Produzido em Reator de Aço Inox

4.5.1- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de infravermelho foi empregada na identificação das estruturas químicas presentes nos bio-óleos. A **Figura 23** apresenta os espectros do infravermelho do bio-óleo produzidos na UFS. Foram identificadas algumas bandas de transmitância, características das vibrações de estiramento simétricos e assimétricos, ν e ν_{as} respectivamente, bem como deformações angulares (δ) das estruturas envolvidas, que caracteriza alguns grupos funcionais presentes.

Figura 22: Espectros de infravermelho dos bio-óleos.



Condições de Pirólise: Experimento I: 10 g, semente inteira; Experimento II: 20 g, semente inteira; Experimento III: 20 g, semente moída; Experimento IV: 20 g, 10 % de K_2HPO_4 , semente moída; Experimento V: 20 g, 20 % de K_2HPO_4 , semente moída; Experimento VI: 20 g, 10 % K_3PO_4 , semente moída; Experimento VII: 20 g, 20 % K_3PO_4 , semente moída.

A banda larga entre 3300 e 3500 cm^{-1} , corresponde ao estiramento O — H característicos de grupos funcionais fenóis, álcoois e ácidos. Entre 2750 e 3000 cm^{-1} encontrou-se um sinal referente ao estiramento C — H dos alcanos e aldeídos. Na região de 1750 cm^{-1} observou-se uma deformação axial C = O do grupamento de cetona, aldeídos,

ésteres ou ácidos orgânicos. Em 1575 cm^{-1} pode ser observado o estiramento de ligação $\text{C}=\text{C}$, o que confirma a presença de alcenos e aromáticos, este último sendo confirmado com banda em 740 cm^{-1} correspondente às deformações angulares das ligações $\text{C}-\text{H}$ em anéis aromáticos.

Uma banda intensa pode ser verificada na região entre $2300 - 2450\text{ cm}^{-1}$, que pode ser atribuída ao CO_2 atmosférico (embora, antes de cada análise tenha sido realizado um *background*). É importante ressaltar que comparando com dados de FTIR de biomassas lignocelulósicas da literatura Kader *et al.*, (2013) e Santos *et al.*, (2015), conclui-se que a presença do CO_2 não interferiu na qualidade da interpretação dos gráficos. A **Tabela 20** apresenta suas respectivas bandas referentes ao grupo funcional, devido à decomposição da estrutura que constitui a biomassa.

Tabela 20: Relação de funções químicas identificadas preliminarmente em espectros de FTIR do bio-óleo.

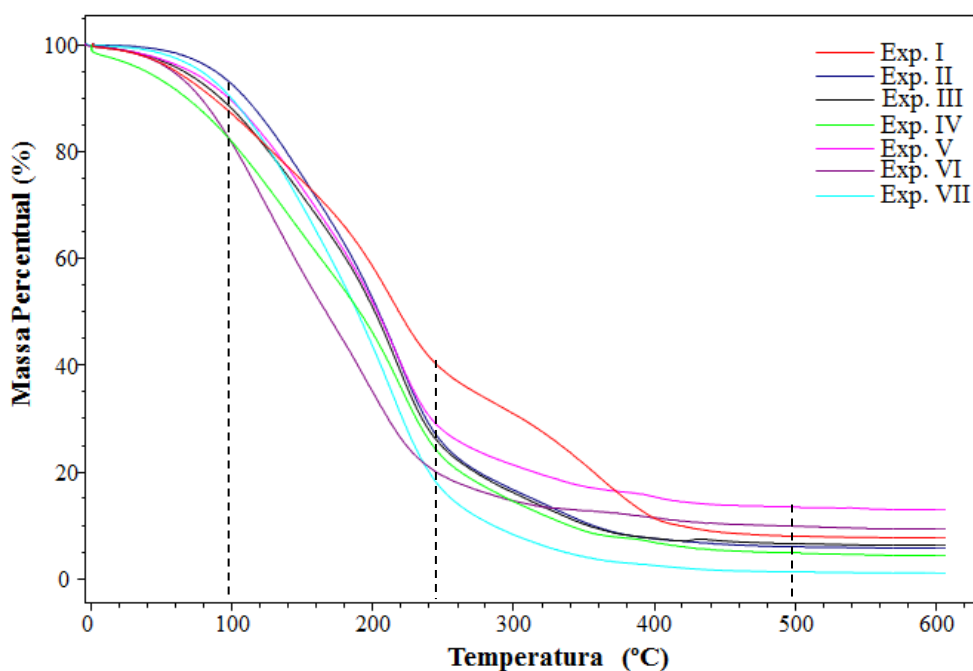
Número de Ondas (cm^{-1})	Atribuição	Grupo Funcional
3200 e 3400	$\text{O}-\text{H}$	fenóis, álcoois, ácidos e água
2800-3100	$\text{C}-\text{H}$	alcenos e alcenos
1350-1475		
1650-1750	$\text{C}=\text{O}$	aldeídos, cetonas, ésteres e ácidos
1575 e 1675	$\text{C}=\text{C}$	alcenos e aromáticos

4.5.2 - Termogravimetria (TG)

Os bio-óleos foram submetidos à análise termogravimétrica (TGA) a fim de verificar o comportamento individual relativamente à perda de massa durante o processo de aquecimento, bem como sua estabilidade térmica. Na **Figura 24** observa-se a perda de massa dos bio-óleos dividido em três estágios.

Os experimentos realizados com o reator de aço inoxidável apresentaram um perfil dos bio-óleos com temperaturas de decomposição distintas em relação aos experimentos realizados com o reator de quartzo demonstrando que os compostos presentes nestes bio-óleos possuem menor massa molecular em todos os experimentos, exceto o experimento I.

Figura 23: Curvas termogravimétricas das amostras dos bio-óleos de semente de goiaba.



Condições de Pirólise: Experimento I: 10 g, semente inteira; Experimento II: 20 g, semente inteira; Experimento III: 20 g, semente moída; Experimento IV: 20 g, 10 % de K_2HPO_4 , semente moída; Experimento V: 20 g, 20 % de K_2HPO_4 , semente moída; Experimento VI: 20 g, 10 % K_3PO_4 , semente moída; Experimento VII: 20 g, 20 % K_3PO_4 , semente moída.

O primeiro estágio apresenta a perda da umidade dos bio-óleos, até 100 °C aproximadamente. O segundo estágio acontece na faixa de 100 – 242 °C ocorrendo à decomposição de alguns compostos orgânicos mais voláteis começam a ser degradados. No terceiro estágio acontece à degradação dos compostos semi-voláteis e orgânicos fixos em torno de 242 – 500 °C, resultando aproximadamente ≈ 8 % de massa residual inorgânica, que contém carvão e cinzas. Acima de 500 °C não acontece nenhum evento nas amostras.

No experimento I utilizou-se menor quantidade de biomassa na pirólise para a produção de bio-óleo, apresentando uma grande quantidade de compostos de alta massa molar na faixa de 250 – 450 °C, proveniente da quebra ineficiente da celulose, lignina e/ou triglicerídeos, mostrando que o bio-óleo produzido ainda apresenta compostos de alto peso molecular. Para os experimentos II e III, quando houve a variação na granulometria, apresentam semelhanças nas curvas, com 94 e 93 % de perda massa total, respectivamente.

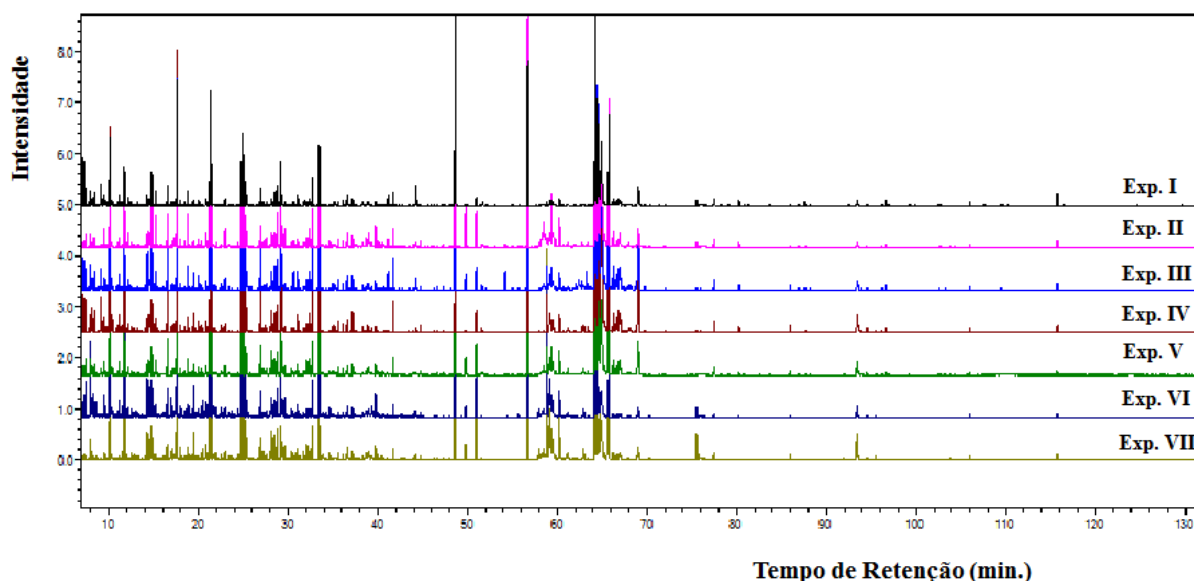
Quando utilizado o sal K_2HPO_4 em diferentes proporções, conforme os experimentos IV e V foi possível verificar que na curva do experimento IV (10 % de sal) houve maior degradação, com perda de massa de 63,14 % a 250 °C já para o experimento V (20 % de sal) foi de aproximadamente 58,35 %. Para os experimentos VI e VII, o catalisador utilizado foi o K_3PO_4 nas proporções de 10 % e 20 %, respectivamente. O experimento VII apresentou maior degradação térmica, com 97,92 % de perda de massa total a 450 °C, indicando que a maior

quantidade de sal proporciona maior eficiência no processo de pirólise com o catalisador K_3PO_4 .

4.5.3 – Análise de Compostos Orgânicos por Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS)

Devido a sua complexidade, o bio-óleo apresenta uma variedade de compostos de várias classes químicas oriundos da degradação dos constituintes da biomassa. Neste trabalho, foram utilizadas varias técnicas de análises, na cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS) por sua vez, permite a identificação dos compostos das amostras de bio-óleos da semente de goiaba. A **Figura 25** apresenta os cromatogramas de íons totais (TIC) para todas as amostras de bio-óleos.

Figura 24: Cromatogramas de Íons Totais (TIC) dos bio-óleos da semente de goiaba.

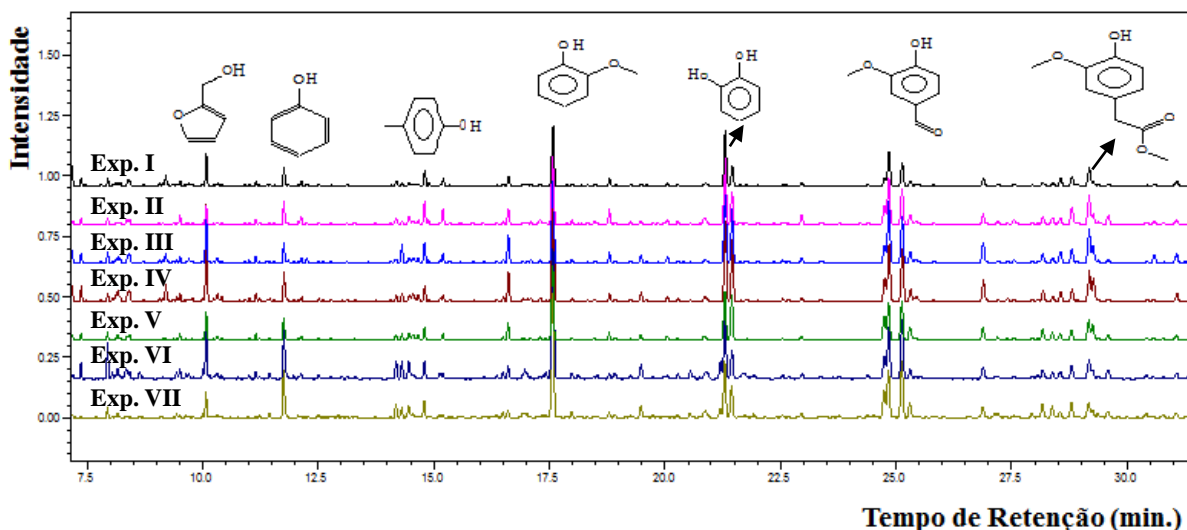


Os TIC dos sete experimentos apresentaram uma similaridade no perfil e na composição química quanto aos compostos majoritários. A identificação cromatográfica dos compostos dos bio-óleos foi realizada da mesma maneira, contudo, os bio-óleos foram obtidos em reatores e condições diferentes. As tabelas contendo a identificação dos compostos encontram-se no anexo I, divididos por classe de compostos.

De acordo com a complexidade, os cromatogramas foram divididos em duas regiões e apresentados de forma ampliada nas **Figuras 26 e 27**, para melhor entendimento da separação dos picos e distribuição dos compostos. Na 1ª região (**Figura 26**), que vai de 5 a 32 minutos,

foram identificados compostos de fenóis e ácidos, proveniente da quebra da lignina e triglicerídeos, respectivamente.

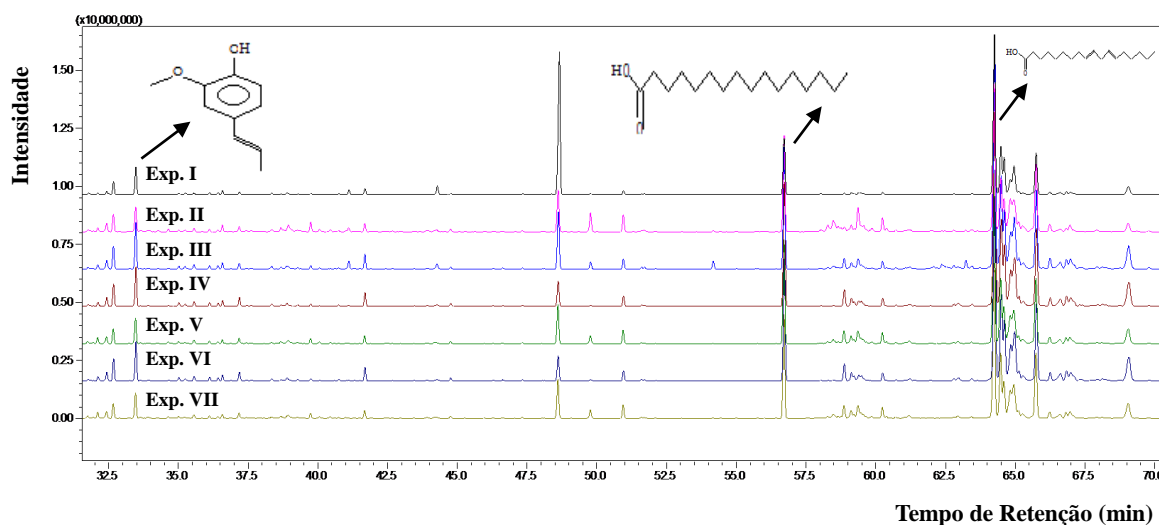
Figura 25: Cromatogramas de Íons Totais (TIC) expandidos dos bio-óleos da semente de goiaba (1ª região).



Os compostos fenólicos presentes na amostra diversificaram entres catecóis, fenóis, serigóis e guaiacóis, sendo os que apresentaram maior área foram o fenol, metoxi fenol, benzenodiol e metoxi propenil fenol. Estes compostos são provenientes da quebra da lignina.

A **Figura 27** apresenta o cromatograma da 2ª região, onde foram delimitados de 32 a 70 minutos, nessa faixa todos os bio-óleos apresentaram compostos majoritários, como os ácidos hexadecanóico, ácido octadecanóico e octadecadienónico, muito encontrado em óleos vegetais.

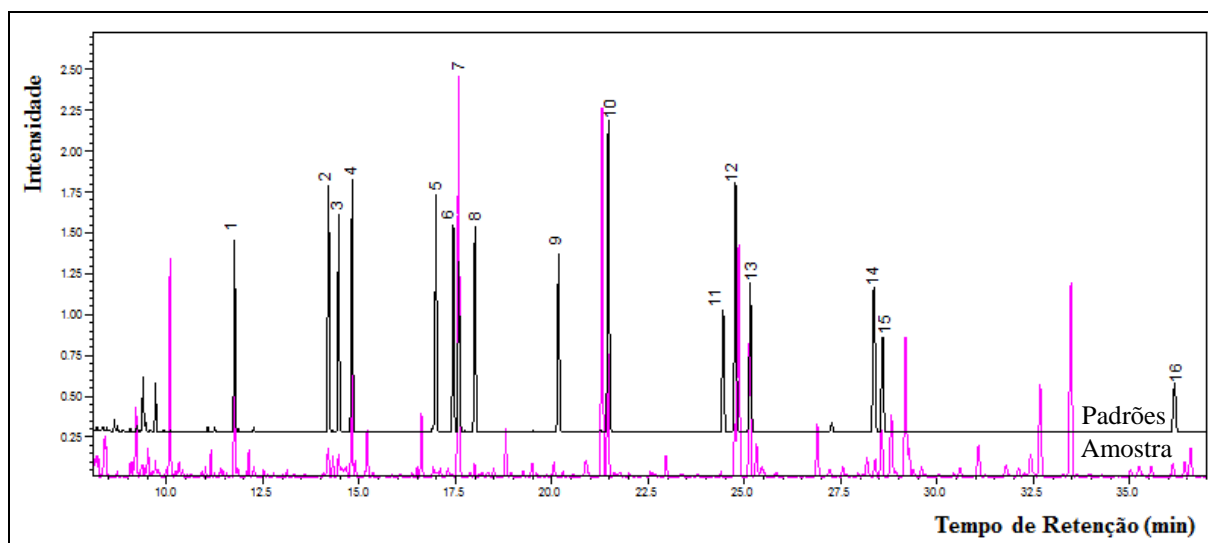
Figura 26: Cromatogramas de Íons Totais (TIC) expandidos dos bio-óleos da semente de goiaba (2ª região).



Quando analisados separadamente, os experimentos exibiram uma composição similar, mas uma diferença na área percentual. As presenças de compostos, como fitosteróis levoglucosano e monoglicerídeos, nos experimentos de I a V, demonstram que nestas condições não houve uma pirólise completa. Porém os experimentos VI e VII, que utilizaram K_3PO_4 , não apresentaram levoglucosano em seus bio-óleos indicando que houve uma maior degradação da celulose.

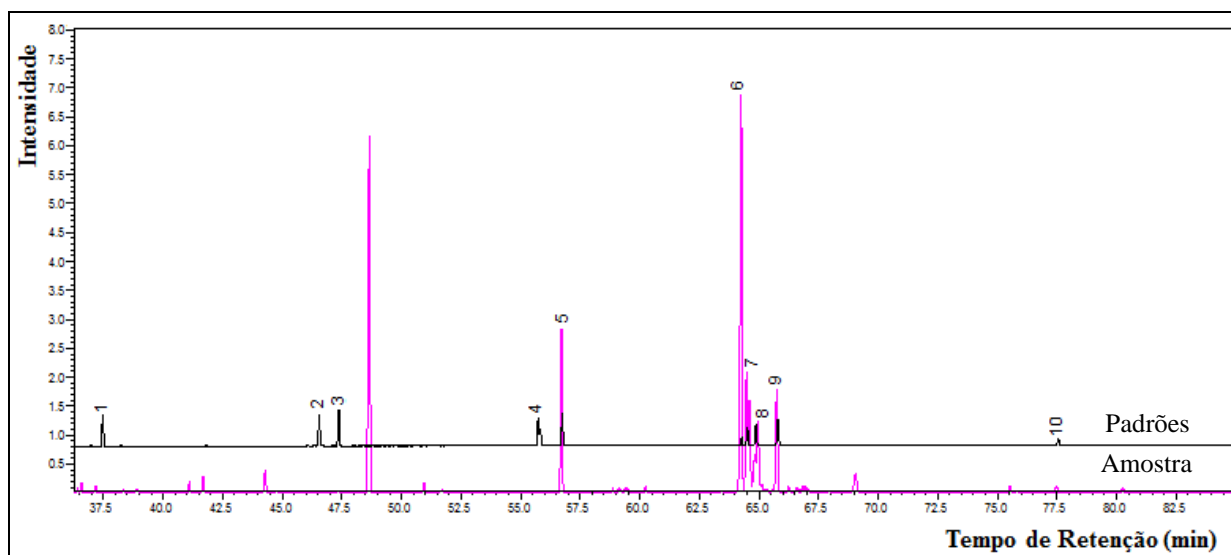
Para a confirmação de alguns fenóis, aldeído e ácidos presentes nas amostras de bio-óleo foi realizado a comparação da amostra com misturas de padrões. Para melhor identifica-los o cromatograma foi dividido em duas regiões, a primeira região de 8 a 37 minutos (**Figura 28**), representando os compostos fenóis e aldeídos e a segunda região (**Figura 29**) de 37 a 80 minutos mostrando os ácidos.

Figura 27: Cromatogramas dos padrões e da amostra de bio-óleo (Exp. V) na região de 8 a 37 min.



Padrões: (1) fenol, (2) *o*-cresol, (3) *m*-cresol (4) *p*-cresol, (5) 2,5 dimetilfenol, (6) 3,5 dimetilfenol, (7) guaiacol, (8) 4 etil fenol, (9) 4 metoxifenol, (10) 1,2 dihidroxi benzeno, (11) 4 cianofenol, (12) 4 metil catechol, (13) 2,6 dimetoxi fenol, (14) 2 terc butil 6 metil fenol, (15) eugenol, (16) 3,4 dihidroxi benzaldeido

Figura 28: Cromatogramas dos padrões de ácidos e da amostra de bio-óleo na região de 37 a 80 min.



Padrões de ácidos: (1) ácido láurico, (2) ácido protocatecuico, (3) ácido mirístico, (4) ácido palmitoléico, (5) ácido palmítico, (6) ácido oleico, (7) ácido linoleico, (8) ácido oleico, (9) ácido eláidico, (10) ácido esteárico, (11) ácido araquídico.

A identificação dos analitos foi dada a partir da comparação com tempo de retenção, assim como, em função da análise dos perfis de fragmentação entre os padrões (fenóis, aldeído e ácidos) e a amostra, conforme demonstra a figura do anexo II.

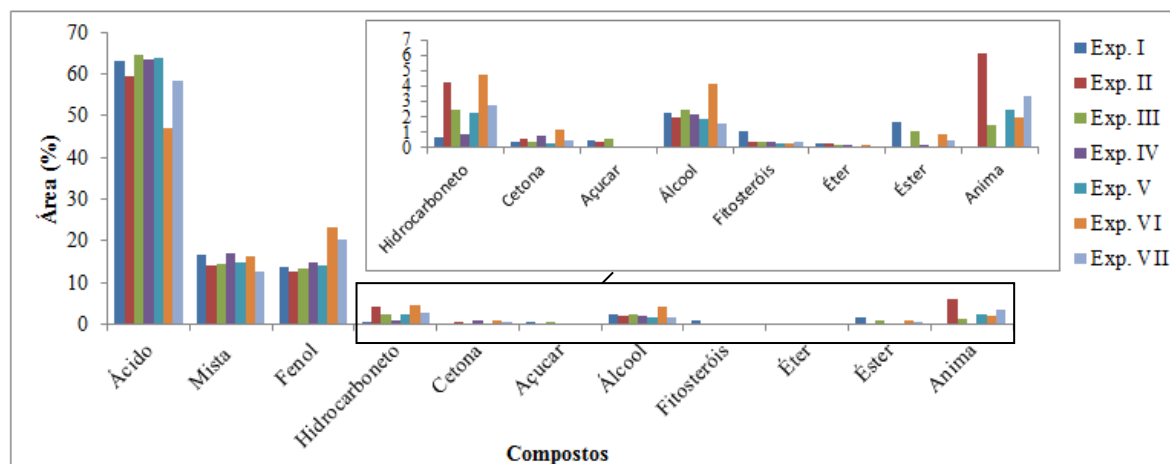
Os ácidos variaram a sua composição de C4 a C22 sendo os mais abundantes encontrados nesse trabalho, ácido oléico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) e ácido palmítico (C16:0). Os ácidos graxos C18:1, C18:2 e C16:0 são típicos do óleo de semente de goiaba, tendo a sua composição variedade de C6 a C24. Ácidos de cadeia carbônica com 5 ou 4 carbonos são provenientes da quebra da cadeia carbônica dos ácidos insaturados de 18 e 16 carbonos, assim como outros ácidos graxos com 9 e 11 carbonos.

4.5.3.1 - Classificação dos Compostos Orgânicos de Acordo com a Função Química

As áreas dos picos de todos os compostos, separados na cromatografia, foram somadas e os compostos identificados através do GC/MS foram classificados: ácidos, fenóis, hidrocarbonetos, açúcar, cetonas, álcoois, fitosteróis, éteres, ésteres, nitrogenados e outros, totalizando onze diferentes classes. A **Figura 30** apresenta um gráfico contendo todos os experimentos e sua área percentual para cada classe de composto. Para uma melhor clareza entre as amostras foram classificadas de acordo com os grupos químicos presentes. Quando comparamos os experimentos no mesmo reator não há uma diferença na identificação dos compostos, somente no percentual por classe de compostos.

Os compostos predominantes em todas as amostras foram os ácidos, fenóis e outros compostos oxigenados, atualmente com 34,6-63,1 %, 12,7-23,6% e 11,4-16,6 %, respectivamente, totalizando aproximadamente 73 % dos compostos identificados. As demais classes de compostos, com exceção dos ésteres, obtiveram valores inferiores a 10 %.

Figura 29: Área percentual e compostos presente nos bio-óleos obtidos através da semente de goiaba.



Os ácidos orgânicos são encontrados como majoritários na composição deste bio-óleo. Segundo Krutof e Hawboldt (2016), estes compostos são responsáveis pelo baixo poder calorífico, corrosividade e instabilidade dos bio-óleos, para a obtenção dos compostos de interesse na indústria química, e sua utilização de forma direta é inviável. O alto percentual de ácidos e baixo percentual de hidrocarbonetos indica que os bio-óleos possuem características ácidas com necessidade de maiores ajustes durante a pirólise para a utilização na indústria de combustíveis. Como já foi citado anteriormente, este problema poderia ser contornado ajustando os parâmetros de pirólise com maior tempo de residência ou fazer o processo de recirculação do bio-óleo. Os menores percentuais de ácidos foram encontrados nos experimentos realizados com K_3PO_4 , porém ainda estão acima de 34 %.

A utilização de K_3PO_4 e $KHPO_4$ foi utilizado com a intenção de maior quebra do material lignocelulósico e consequentemente maior produção de compostos fenólicos, porém além de produzir um bio-óleo com mais fenóis houve um decréscimo na concentração de ácidos e um aumento na identificação de ésteres. Estudos realizados por Zhang *et al.* (2014) com sais para pré-tratamento da biomassa (K_2HPO_4 , K_3PO_4 e KH_2PO_4) em concentrações que variaram 0 a 50 %, verificaram o comportamento da distribuição do bio-óleo de madeira aumentava a concentração de fenóis quando se utilizava até 20 % de sal. Neste trabalho os sais foram colocados diretamente no reator adicionados a amostra sem qualquer tratamento prévio. Os fenóis foram à segunda classe mais abundante de compostos encontrados no bio-óleo, sendo que os experimentos que utilizaram K_2HPO_4 não apresentaram diferenças significativas em relação ao experimento 3 que não utilizou qualquer tipo de sal, já os experimentos VI e VII que utilizaram K_3PO_4 apresentaram maiores percentuais de fenóis

indicando uma maior ruptura no material lignocelulósico. A quantidade de fenóis foi de 23,6 % para o experimento VI e 20,4 % para o experimento VII, mostrando que 10 % da concentração de sal é mais eficiente que quando utilizado 20 %.

Os fenóis são provenientes da decomposição térmica da lignina presente na biomassa, segundo Dong *et al.* (2012) esse composto pode sofrer reações desmetoxilação, desmetilação e alquilação, nas reações de desmetoxilação podem formar compostos tais como fenol, guaiacol e 4-etil-fenol. Já as reações de desmetilação e alquilação podem gerar o catecol e o cresol.

Os resultados obtidos no reator de aço inox apresentaram maiores valores de hidrocarbonetos que comparado ao reator de quartzo. Apresentando aproximadamente 5 % dos compostos presentes no bio-óleo mostrando que decorreu quebra secundária dos ácidos graxos para a formação dos mesmos, principalmente quando foi usado K_3PO_4 .

5 - MELHORAMENTO (*UPGRADING*)

Os bio-óleos em geral apresentam um elevado teor de compostos oxigenados, sendo esse desfavorável para a sua reutilização nas indústrias químicas. O processo de *upgrading* tem a finalidade de aumentar o poder calorífico, estabilidade química e diminuição de acidez. Para obter esse melhoramento fazem-se estudos necessários das variáveis em seu processo.

Neste trabalho foram realizados inicialmente testes de alquilação do fenol com diisobutileno com diferentes catalisadores. Após definir a melhor condição de reação foi aplicada a amostra de bio-óleo.

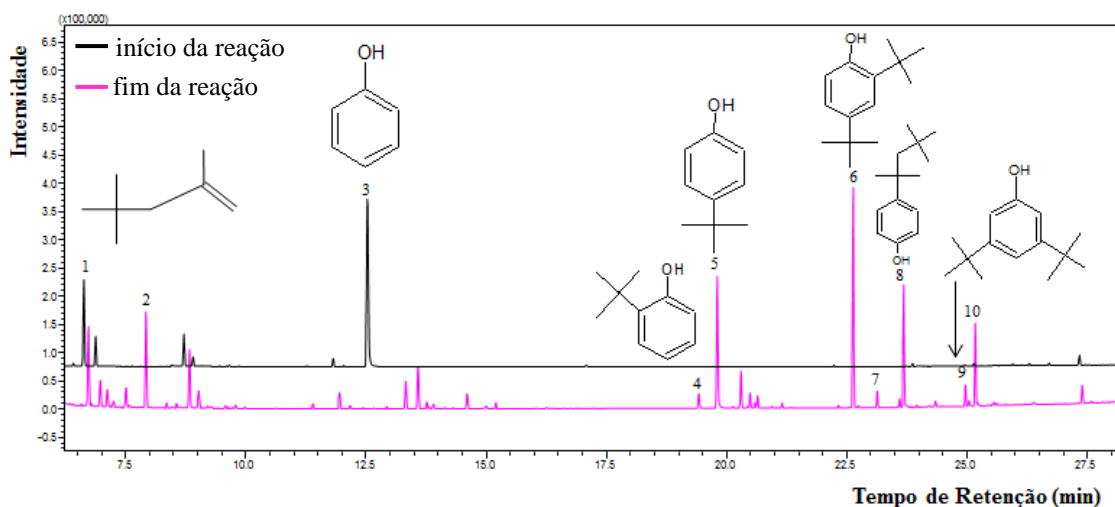
5.1. - Escolha do Catalisador Para a Alquilação de Fenol com Diisobutileno

Com a finalidade de melhorar a qualidade do bio-óleo, diferentes catalisadores já foram avaliados no processo de alquilação. O ácido sulfúrico, a resina Amberlyst A-15 e a Zircônia sulfatada foram utilizadas como catalisadores nas reações de alquilação do fenol com diisobutileno. A conversão com ácido sulfúrico foi de 80,2 %, com Amberlyst A-15 60,1 % e zircônia sulfatada não apresentou conversão para a reação.

Como pode ser observado, os catalisadores heterogêneos somente a Amberlyst A-15 apresentou resultados satisfatórios, expressando conversão significativa em comparação ao ácido sulfúrico que serviu como parâmetro e apresentou maior conversão.

A identificação e caracterização dos produtos gerados na reação modelo foi obtida através da análise por cromatografia gasosa (GC/MS). A **Figura 31** apresenta os cromatogramas representativo do fenol no início e no final da reação.

Figura 30: Cromatogramas da reação de alquilação do fenol com diisobutileno no tempo zero e no tempo 120 min de reação.



Produtos gerados após a reação de alquilação com suas respectivas estruturas: (1 e 2) diisobutileno, (3) fenol, (4) 2-*tec*-butilfenol, (5) 4-*tec*-butilfenol, (6 e 10) 2,4-di-*tec*-butilfenol, (7 e 8) 4-(2-metil-3-*terc*butil-propano)-fenol, (9) 3,5-di-*tert*-butilfenol

A reação do fenol com diisobutileno gerou cerca de 5 produtos diferentes. A alquilação foi realizada introduzindo o grupo alquila em cadeia lateral no anel. Não houve inserção do grupo alquila no OH do fenol, provavelmente pelo volume do álcool ocorreu o impedimento estérico. Os produtos mostrados na **figura 31**, foram previamente reportados na literatura para reação de alquilação do fenol com diferentes reagentes. Segundo os autores Patra *et al.* (2015) e Modrogan *et al.* (2009) que realizam a reação de alquilação do fenol com álcool o *terc*-butil e isobuteno, respectivamente, foram encontrando em ambos os autores produtos semelhantes como: 2,4-*tec*-butilfenol, 2-*terc*-butilfenol e o 4, *terc*-butilfenol, sendo o primeiro composto mais estável para ambos os trabalhos.

Para definir a melhor condição de reação utilizando a Amberlyst A-15 como catalisador foram realizados experimentos que variaram temperatura, razão molar e percentual de catalisador. A **Tabela 21** apresenta a conversão das reações de alquilação do fenol com diisobutileno utilizando a resina Amberlyst A-15.

Tabela 21: Conversões da reação de alquilação de fenol com diisobutileno utilizando a Amberlyst A-15.

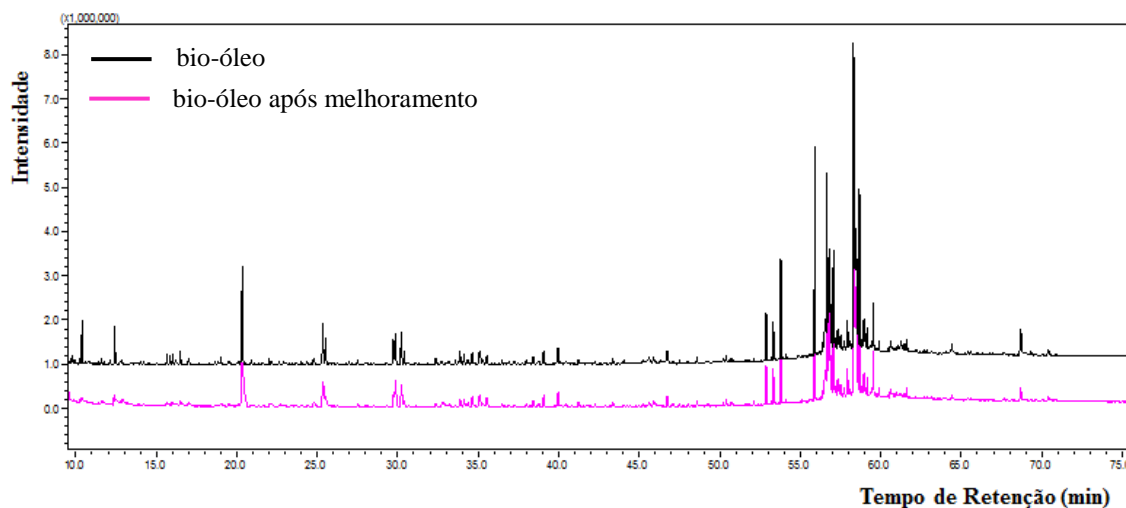
Experimentos	Temperatura (°C)	Razão Molar	Catalisador (%)	Conversão (%) Diisobutileno
I	120	1:1	5	25,8
II	120	1:5	1	18,8
III	150	1:3	3	99,8
IV	180	1:1	5	67,1
V	180	1:5	1	97,8

A conversão dos experimentos variaram de 0 a 99,8 %. A temperatura, a variação da razão molar e o percentual de catalisador apresentaram efeitos positivos para a conversão do fenol alquilado. O experimento III apresentou melhor conversão com 99,8 %. Devido o alto teor de conversão nesse experimento, iremos trabalhar com a amostra real (bio-óleo) nas seguintes condições de melhoramento: temperatura de 150 °C, razão molar de 1:3 e percentual de catalisador de 3 % em um sistema aberto.

5.2 - Melhoramento do Bio-Óleo

Após o teste realizado com o fenol, o mesmo procedimento foi aplicado a amostra de bio-óleo, onde a reação de melhoramento ocorreu em um sistema aberto. O bio-óleo produzido no experimento VI (20 g, 10 % de K_3PO_4 , semente moída), apresentando 23 % de compostos fenólicos, sendo este utilizado para a reação. A **Figura 32** apresenta um cromatogramas do bio-óleo antes e após a reação de alquilação.

Figura 31: Cromatogramas comparativos do bio-óleo antes e após o processo de melhoramento.



A reação de alquilação com a molécula modelo (fenol) apresentou bons resultados, a **Figura 33** mostra que as mesmas condições aplicadas na reação de melhoramento com o bio-óleo não geraram mudanças perceptíveis no perfil do bio-óleo utilizado. A reação pode ter ocorrido em baixas conversões e por isso não foi possível avaliar os produtos gerados. Além disso, a complexidade e competitividade dos outros compostos oxigenados presentes na amostra de bio-óleo, que poderia estar atuando de forma negativa desativando o catalisador.

CONCLUSÕES

5 - CONCLUSÕES

O processo de pirólise do material lignocelulósico mostra-se muito apropriado no que se diz de respeito á obtenção de produtos renováveis. Sendo uma alternativa viável, devido aos valores agregados aos produtos e coprodutos formados durante a pirólise.

A biomassa escolhida no presente trabalho (semente de goiaba) mostrou-se como uma matéria prima viável para a técnica de pirolise, podendo assim reduzir o impacto ambiental causado pela disposição inadequada desse material no ambiente.

As análises físico-químicas foram de grande importância para definir alguns parâmetros da pirólise e prever a possível composição esperada para os produtos. A melhor condição térmica para o processo pirolítico foi conhecida a partir dos resultados de análise termogravimétrica e definida como sendo 500 °C em função da maior degradação térmica de seus constituintes.

Os testes preliminares realizado no reator que quartzo foi de extrema importância para definir a melhor condição de pirólise da semente de goiaba, sendo melhorada no reator de inox.

No reator de quartzo reator a melhor condição de obtenção de bio-óleo foi de 500 °C, 11 g e 5 min, sob essas condições o rendimento desta fração foi de 17,1 %, desconsiderando para efeito de cálculo a fração aquosa. Para a condição do reator de inox foi de 23, 94 % foi o rendimento máximo deste subproduto, sob as condições de 500°C, 20 g de biomassa, sem sal, 18 mesh e 60 min.

No reator de inox foi também avaliada a influência em diferentes proporções (10 e 20 %) da adição de sais de caráter básicos (K_2HPO_4 e K_3PO_4), sob as mesmas condições pirolíticas descritas acima. Comparada a pirólise sem sal, o efeito da adição salina resultou em uma redução no rendimento do bio-óleo para ambos os sais, e proporções. No entanto, a partir de análises cromatográficas foi possível identificar a diminuição de compostos ácidos e a maior presença de compostos de caráter fenólicos no bio-óleo produzido com adição de 10 % do sal K_3PO_4 . Como em termos de composição este foi entre todos os bio-óleos produzidos o que apresentou um aumento na fração fenólica, avaliou-se o processo de melhoramento deste bio-óleo.

Em termos de composição dos bio-óleos obtidos, os resultados de análise por espectroscopia de FTIR demonstraram que os espectros de todas as amostras foram semelhantes entre si, e com dados anteriormente reportados na literatura. Bandas características das classes químicas: ácidos, cetonas, compostos nitrogenados, ésteres, éteres,

fenóis e álcoois foram identificadas. As análises de infravermelho corroboram com os resultados obtidos via GC/MS, onde os compostos identificados são pertencentes às classes químicas anteriormente citadas, sendo que majoritariamente identificou-se a presença de ácidos carboxílicos e fenóis. Dentre os ácidos destacam-se o ácido octadecenóico (oléico) e o ácido hexadecanóico (palmítico), já para os compostos fenólicos o majoritários foram o fenol, metoxi-fenol, benzenodiol e metoxi-propenil fenol.

Na reação de alquilação com o diisobutileno apresentou uma conversão de 99,8 %, com as seguintes condições, temperatura de 150 °C, razão molar de 1:3 e 5 % de Ambertist A-15. Apesar da amostra de bio-óleo apresentar uma quantidade significativa de fenóis, a reação de alquilação não foi satisfatória para a amostra real (bio-óleo) em relação a amostra modelo (fenol), sua análise por GC/MS não foi possível identificar os produtos após a reação. Com este trabalho foi possível ressaltar que bio-óleo (puro) necessita de um tratamento prévio para o melhoramento do mesmo, sendo uma busca constante, pois a pirólise é uma reação complexa que depende diretamente da natureza da biomassa utilizada.

REFERÊNCIAS

7 – REFERÊNCIAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 10.004: Classificada como resíduos sólidos. Rio de Janeiro, p. 71, 2004.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Carvão Vegetal - Análise Imediata. NBR-8112 (MB1857), Outubro 1986.

ABRAHAM, R.; GEORGE, J.; THOMAS, J.; YUSUFF, K.K.M. Physicochemical characterization and possible applications of the waste biomass ash from oleoresin industries of India. *Fuel*, vol. 109, p. 366-372, 2013.

ACIKGOZ, C., KOCKAR, O. M. Characterization of slow pyrolysis oil obtained from linseed (*Linum Usitatissimum* L.). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. vol. 85, p. 151-154, 2009.

ADAM, J.; ANTONAKOU, E.; LAPPAS, A.; STOCKER, M.; NILSENC, M.H.; BOUZGA, A.; HUSTAD, J.E.; OYE, J.; In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 96, p. 93-101, 2006.

AGRIANUAL. Anuário da Agricultura Brasileira. São Paulo: FNP, 2013.

ALMEIDA, S. P.; COSTA, T. S. A.; SILVA, J. A. Frutas Nativas do Cerrado: Caracterização físico-química e fonte potencial de nutrientes. in: CERRADO ecologia e flora. Ed. técnicos Sueli Matiko Sano, Semiramís Pedrosa de Almeida e José Felipe Ribeiro, v.1, cap.06, p.353-381; Embrapa Cerrados. Brasília, DF: Embrapa Informações Tecnológicas, vol. 2, p. 1279, 2008.

ALMEIDA, S. R. Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos. Dissertação – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2010.

ANTAL, M. J.; GRONLI, M. The Art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, p. 1619-1640, 2003.

- ARAMENDÍA, M. A.; BORAU, V.; JIMÉNEZ, C. Magnesium oxides as basic catalysts for organic processes: study of the dehydrogenation-dehydration of 2-propanol. *Journal of Catalysis*, vol.161, p. 829-838, 1996.
- ARANTES, V; SADDLER, J. N. Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis. *Biotechnology for Biofuels*, vol. 3, p. 2-11, 2010.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Changes in official methods of analysis made at the eighty-eighth annual meeting**, 1º Suplemento da 12ª Edição Oficial Métodos e Análises -AOAC. Washington, p.383-426, Editora: Separata, 1975.
- ASSUNÇÃO, F. C. R.; CARIOCA, J. O. B.; ALMEIDA, M. F. L.; SEIDL, P. R.; FILHO, D. A. S.; MEDEIROS, E. F. Química verde no Brasil: 2010-2030. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - CGEE, 2010.
- ATES, F.; MISKOLCZI, N.; SARICA OGLU, B. Pressurized pyrolysis of dried distillers grains with solubles and canola seed press cake in a fixed-bed reactor. *Bioresource Technology*; vol. 177; p. 149–158; 2015.
- BASTOS, V. D. Etanol, álcoolquímica e biorrefinarias Editora BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 2007.
- BIRADAR, C. H.; SUBRAMANIAN, K. A.; DASTIDAR, M. G. Production and fuel quality upgradation of pyrolytic bio-oil from Jatropha Curcas de-oiled seed cake. *Fuel*, vol. 119, p. 81–89, 2014.
- BORDOLOI, N.; NARZARI, R.; CHUTIA, R. S.; BHASKAR, T.; KATAKI, R. Pyrolysis of Mesua ferrea and Pongamia glabra seed cover: Characterization of bio-oil and its sub-fractions. *Bioresource Technology*, vol. 178; p. 83–89, 2015.
- BRAGA, R. M. Pirólise rápida catalítica do capim elefante utilizando materiais mesoporosos e óxidos metálicos para deoxigenação do bio-óleo. Tese - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN; 2012.
- BRIDGWATER, A. V. Biomass fast pyrolysis, *Thermal Science*, vol. 8, p. 21-49, 2004.

BRIDGWATER, A. V.; MANIATIS, K. The production of biofuels by the thermochemical processing of biomass, in: molecular to global photosynthesis (Eds. M.D. Archer, J. Barber), IC Press, London, UK, p. 521-612, 2004.

BRIDGWATER, A.V.; Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, p. 68-94, 2012.

BU, Q.; LEI, H.; ZACHER, A. H.; WANG, L.; REN, S.; LIANG, J.; WEI, Y.; LIU, Y.; TANG, J.; ZHANG, Q.; RUAN, R. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, vol. 124, p. 470–477, 2012.

BURHENNE, L.; MESSMER, J.; AICHER, T.; LABORIE, M. P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 101, p. 177-184, 2013.

CAPUNITAN, J. A.; CAPAREDA, S. C. Assessing the potential for biofuel production of corn stover pyrolysis using a pressurized batch reactor. *Fuel*, vol. 95, p. 563–572, 2012.

CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER, J.; HAM-PICHAVENT, F.; CANSELL, F.; AYMONIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, p. 298-307, 2011.

CASONI, A. I.; ZUNINO, J.; PICCOLO, M. C.; VOLPE, M. A. Valorization of *Rhizoclonium* sp. algae via pyrolysis and catalytic pyrolysis, *Bioresource Technology*, vol. 216, p. 302–307, 2016.

CASTRO-VARGAS, H. I.; RODRÍGUES-VARELA, L.I.; PARADA-ALFONSO, F. Guava (*Psidium guajava* L.) seed oil obtained with a homemade supercritical fluid extraction system using supercritical CO₂ and co-solvent. *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 56, p. 238-242, 2010.

CASTRO-VARGAS, H. I.; RODRÍGUEZ-VARELA, L. I.; FERREIRAC, S. R. S.; PARADA-ALFONSO, F. Extraction of phenolic fraction from guava seeds (*Psidium guajava*

L.) using supercritical carbon dioxide and co-solvents. *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 51, p. 319–324, 2010.

CHADWICK, D. T.; MCDONNELL, K. P.; BRENNAN, L. P.; FAGAN, C. C.; EVERARD, C. D. Evaluation of infrared techniques for the assessment of biomass and biofuel quality parameters and conversion technology processes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, p. 672–681, 2014.

CHANG, C-C; WAN, S.-W. China's motor fuels from tung oil. *Industrial Engineering Chemistry*, vol. 39, p. 1543–1548, 1947.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, p.1412-1421, 2010.

COLLARD, F. X., BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignina. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38, p. 594–608, 2014.

CORRAL-AGUAYO, R. D.; YAHIA, E. M.; CARRILLO-LOPEZ, A.; GONZÁLEZ – AGUILAR, G. Correlation between some nuritional components and the total antioxidant capacity measured with six different assays in eight horticultural crops. *Journal of Agricultural.and Food Chemistry*, vol. 56, p. 10498–10504, 2008.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. Biomassa para energia. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2008.

CUIPING, L.; CHUANGZHI, W.; YANYONGJIE. HAITAO, H. Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China. *Biomass and Bioenergy*, vol. 27, p. 119-130, 2004.

DEMIBRAS, A. **Green energy and technology biorefineries for biomass upgrading facilities**, Editora: Springer; Londres, 2010.

DIEBOLD, J.P.; CZERNIK, S.; Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage. *Energy Fuels*, vol. 11, p. 1081-1091, 1997.

- DONG, C-Q.; ZHANG, Z-F.; LU, Q.; YANG, Y-P. Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood, *Energy Conversion and Management*, vol. 57, p. 49-59, 2012.
- DUMAN, G.; OKUTUCU, C.; UCAR, S.; STAHL, R.; YANIK, J. The slow and fast pyrolysis of cherry seed. *Bio resource Technology*, vol. 102, p. 1869–1878. 2011.
- ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes. *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 2111–2117, 2009.
- EUBIA, C. (2006). European Biomass Industry Association. <http://www.eubia.org/index.php/about-biomass/conversion-routes>. Acessado em 30 de Janeiro de 2015.
- FAHD, S. FIORENTINO, G.; MELLINO, S.; ULGIATI, S. Cropping bioenergy and biomaterials in marginal land: The added value of the biorefinery concept. *Energy*, vol. 37, p. 79-93, 2012.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, Berlin, Alemanha, 1989.
- FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C.; Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. *Química Nova*, vol. 32, p. 623-638, 2009.
- FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R.; S., PORTUGAL, J. U. L.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Química Nova*, vol. 28, p. 1055- 1060, 2005.
- FONTANARI, G. G. Isolado protéico de farinha de semente de goiaba (*Psidium guajava* L.): caracterização de propriedades funcionais e térmicas. Dissertação, Universidade Estadual Paulista – SP, Araraquara, 2006.
- FRENCH, R.; CZERNIK, S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing Technology*, vol. 91, p. 25–32, 2010.
- GARCIA-MARAVÉ, A.; SALVACHÚA, D.; MARTÍNEZ, M.J.; DIAZ, L.F.; ZAMORANO, M. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin

content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. *Waste Management*, vol. 33, p. 2245–2249, 2013.

GARCÍA-PÉREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C.; Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 65, p. 111-136, 2002.

GERÇEL, H. F. Bio-oil production from onopordum acanthium L. by slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 92, p. 233–238, 2011.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CAVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel etanol: a review. *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 4775-4800, 2010.

GOMES, M. DOS S. Produção de bio-óleo através do processo termoquímico de pirólise. Araçatuba, SP: Fatec, 2010.

GONZAGA NETO, L.; SOARES, J.M. A Cultura da Goiaba. EMBRAPA/SPI. Coleção Plantar, p. 7, 1995.

HASSEN-TRABELSI, A. B.; KRAIEM, T.; NAOUI, S.; BELAYOUNI, H. Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. *Waste Management*, vol. 34, p. 210-218, 2014.

HUANG, Y.; WEI, L.; JULSON, J.; GAO, Y.; ZHAO, X. Converting pine sawdust to advanced biofuel over HZSM-5 using a two-stage catalytic pyrolysis reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 111, p. 148–155, 2015.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, vol. 106, p. 4044-4098, 2006

HUBER, G.W.; CORMA, A.; Synergies between bio and oil refineries for the production of fuels from biomass. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, p. 7184-7201, 2007.

IMAM, T.; CAPAREDA, S. Characterization of bio-oil, syngas and biochar from switchgrass pyrolysis at various temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 93, p. 170-177, 2012.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) <http://censo2010.ibge.gov.br/resultados>
Acessado em 28 de janeiro de 2014.

JAHIRUL, M. I; RASUL, M. G.; CHOWDHURY, A. A.; ASHWATH, N. Biofuels production through biomass pyrolysis – A technological review. *Energies*, vol. 5, p. 4952 - 5001, 2012.

JIMÉNEZ-ESCRIB, A.; RINCÓN, M.; SAURA-CALIXTO, F. P.; Guava fruit (*Psidium guajava* L.) as a new source of antioxidante dietary fiber. *Journal of Aggricultural and Food Chemistry*, vol. 49, p. 5489-5493, 2001.

JOURABCHI, S. A.; GAN, S.; NG, H. K. Pyrolysis of *Jatropha curcas* pressed cake for bio-oil production in a fixed-bed system. *Energy Conversion and Management*, vol. 78, p. 518–526, 2014.

JUNG, S. H.; KANG, B. S.; KIM, J. S. Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 82, p. 240-247, 2008.

KADER, M.A.; ISLAM, M.R.; PARVEEN, M.; HANIU, H.; TAKAI, K. Pyrolysis decomposition of tamarind seed for alternative fuel. *Bioresource Technology*, vol. 149, p. 1–7, 2013. KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 57, p. 1126–1140, 2016.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 57, p. 1126–1140, 2016.

KANAUJIA, K.P.; SHARMA, Y.K.; GARG, M.O.; TRIPATHI, D.; SINGH, R. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 105, p. 55-74, 2014.

- KANAUJIA, P. K.; SHARMA, Y.K.; AGRAWAL, U.C.; GARG, M.O. Analytical approaches to characterizing pyrolysis oil from biomass. *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 42, 2013.
- KIM, K. H.; KIM, J-Y.; CHO, T-S.; CHOI, J. W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*, vol. 118, p. 158-162, 2012.
- KIM, K. H.; KIM, T. S.; LEE, S. M.; CHOI, D.; YEO, H.; CHOI, I. G.; CHOI, J. W. Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. *Renewable Energy*, vol. 50, p. 188-195, 2013.
- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose :fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte*, vol. 44, p. 3358-3393, 2005.
- KOOTSTRA, A. M. J.; BEEFTINK, H. H.; SCOTT .E. L.; SANDERS, J. P. M.; Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw. *Biotechnology for Biofuels*, vol. 2, p. 1-14, 2009.
- KRUTOF, A; HAWBOLDT, K. Blends of pyrolysis oil, petroleum, and other bio-based fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 59, p. 406–419, 2016.
- LAIRD, D. A.; BROWN, R. C.; AMONETTE, J. E.; LEHMANN, J.; review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and bio-char, biofuels. *Bioproducts and Biorefining*, vol. 3, p. 547-562, 2009.
- LEIJENHORST, E.J.; WOLTERS, W.; BELD, L. V.; PRINS W. Inorganic element transfer from biomass to fast pyrolysis oil: Review and experiments. *Fuel Processing Technology*, vol. 149, p. 96–111, 2016.
- LI X.; STREZOV V.; KAN T. Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 110, p. 79–87, 2014.
- LIMA, B. N. B.; LIMA, F. F.; TAVARES, M. I. B.; COSTA, A. M. M.; PIERUCCI, A. P. T. R. Determination of the centesimal composition and characterization of flours from fruit seeds. *Food Chemistry*, vol. 151, p. 293-299, 2014.

- LU, H.; IP, E.; SCOTT, J.; FOSTER, P.; VICKERS, M.; BAXTER, L. L. Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle. *Fuel*, p. 1156–1168, 2010.
- LU, R.; SHENG, G-P.; HU, Y-Y.; ZHENG, P.; JIANG, H.; TANG, Y.; YU, H-Q. Fractional characterization of a bio-oil derived from rice husk. *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, p. 671-678, 2011.
- LUTZ, A. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p. 1020, 2008.
- MAHER, K.D.; BRESSLER, D.C. Pyrolysis of Triglyceride Materials for the Production of Renewable Fuels and Chemicals. *Bioresource Technology*, vol. 98, p. 2351–2368, 2007.
- MANTOVANI, J. R.; CORRÊA, M. C. M.; CRUZ, M. C. P.; FERREIRA, M. E.; NATALE, W. Uso fertilizante de resíduo da indústria processadora de goiabas. *Revista Brasileira de Fruticultura*, vol. 26, p. 339-342, 2004.
- MARTINS, G. B. C.; MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. Processos Térmicos em Óleos e Gorduras. *Revista Virtual Química*, vol. 5, p. 16-25, 2013.
- MASSOTH, F.E.; POLITZER, P.; CONCHA, M.C.; MURRAY, J.S.; JAKOWSKI, J.; SIMONS, J.; Catalytic hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: correlations of kinetic parameters with molecular properties. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, p. 14283-14291, 2006.
- MELZER, M.; BLIN, J.; BENSAXHRIAC, A.; VALETTE, J.; BROUST, F. Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 104, p. 448–460, 2013.
- MODROGAN, E.; VALKENBERG, M. H.; HOELDERICH, W. F. Phenol alkylation with isobutene—influence of heterogeneous Lewis and/or Brønsted acid sites. *Journal of Catalysis*, vol. 261, p. 177–187, 2009.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H.; Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A Critical Review, *Energy Fuels*, vol. 20, p. 848-889, 2006.

- MORAES, M. S. A.; GEORGES, F.; ALMEIDA, S. R.; DAMASCENO, F. C. A, MACIEL, G. P. S.; ZINI, C. A.; JACQUES, R. A., CARAMÃO, E. B. Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw. *Fuel Processing Technology*, vol. 101, p. 35–43, 2012.
- MULLEN, C.A.; BOATENG, A.A.; MIHALCIK, D.J.; GOLDBERG, N.M.; Catalytic fast pyrolysis of white oak wood in a bubbling fluidized bed. *Energy Fuels*, vol. 25, p. 5444-5451, 2011.
- NAIME, R.; MENGDEN, P. R. A. V. Diagnóstico de gestão otimizada do sistema de resíduos sólidos domésticos e comerciais do município de Taquara-RS. *Planejamento e Políticas Públicas*, vol. 30, 2007.
- NETO, L.G. produção de goiaba. 14ª Semana Internacional da Fruticultura, Floricultura e Agroindústria – FRUTAL, 2007.
- NICOLINI, K. P.; CASAGRANDE, M.; JESUS, A. C. **Pirólise de biomassa em baixas temperaturas.** Campinas, SP: Editora Átomo, 2013.
- OLIVEIRA, D. S.; AQUINO, P. P.; RIBEIRO, S. M. R.; PROENÇA, R. P. C.; SANT'ANA, H. M. P. Vitamina C, carotenoides, fenólicos totais e atividade antioxidante de goiaba, manga e mamão procedentes da Ceasa do Estado de Minas Gerais. *Acta Scientiarum Health Sciences*, vol. 33, p. 89-98, 2011.
- ÖZBAY, N.; APAYDIN-VAROL, E.; UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Fuel*, vol. 33 n. 8, p. 1233–1240, 2008.
- PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy.** Edição 3º, Editora Thomson Learning, Bellingham, Washington, 2001.
- PANEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, New York, vol. 74; 2000.
- PASANGULAPATI,V.; RAMACHANDRIYA, K. D.; KUMAR, A.; WILKINS, M. R.; JONES, C. L. HUHNE, R. L. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on

thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technology*, vol. 114, p. 663-669, 2012.

PATRA, T.; AHAMAD, S.; UPADHYAYUL, S. Highly efficient alkylation of phenol with tert-butyl alcohol using environmentally benign Bronsted acidic ionic liquids *Applied Catalysis A: General*, vol. 506, p. 228–236, 2015

PENG, Y.; WU, S.; Fast Pyrolysis Characteristics of Sugarcane Bagasse Hemicelluloses. *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 45, p. 606-612, 2011.

PEREIRA JR. N.; COUTO, M. A. P. G.; SANTA ANNA, L. M. M.; Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. In *Series on Biotechnology*. Rio de Janeiro: Amiga Digital UFRJ, vol. 2, 2008.

PEREIRA, F. M. Goiaba: antecedentes progressos e perspectivas. In: *Agricultura Tropical: Quatro décadas de inovações tecnológicas, institucionais e políticas*. Brasília, DF, *Embrapa Informação Tecnológica*, p. 375-382, 2008.

PEREIRA, F.M. Cultura da goiabeira. Jaboticabal, SP: Funep. p. 47, 1995.

PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; SANTOS JÚNIOR, O. O.; VISENTAINER, J. V. ; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, vol. 15, p. 778–788, 2016.

POLLARD, A. S. ROVER, M. R.; BROWN, R. C. Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 93, p. 129–138, 2012.

PUTUN, E. Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst. *Energy*, Turquia, vol. 35, p. 2761-2766, 2010.

QI, Z.; JIE, C.; TIEJUN, W.; YING, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy conversion and Management*, vol. 48, p. 87-92. 2007.

- QIAN, K.; KUMAR, A.; ZHANG, H.; BELLMER, D.; HUHNKE, R. Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, p. 1055–1064, 2015.
- QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. *Química Nova*, 24, vol. 1, p. 68-76, 2001.
- RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. F. M.; BRASIL, A. C. M.; CRUZ, D. O. A.; GUERRA, D. R. S.; MACÊDO, E. N. ICHIHARA, J.A. Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida. Soluções Energéticas para a Amazônia. Brasília: Ministério de Minas e Energia, Edição 1º, 2008.
- REZAEI, P. S.; SHAFAGHAT, H.; DAUD, W. M. A. W. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, vol. 469, p. 490-511, 2013.
- REZZADORI, K.; BENEDETTI, S.; AMANTE, E.R. Review Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. *Food and Bioproducts Processing*, vol. 90, p. 606–614, 2012.
- RIEGEL, I.; MOURA, A. B. D.; MORISSO, F. D. P.; MELLO, F. DE S. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acaciamearnsii* de Wild.) Cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. *Revista Árvore*, vol. 32, p. 533-543, 2008.
- ROUFF, K.; IGLESIAS, M. T. R.; LUGINBUHL, W. B. J. O.; BOGDNOV, S.; AMADO, R. Quantitative analysis of physical and chemical measurands in honey by mid-infrared spectrometry. *European Food Research and Technology*, vol. 223, p. 22-29, 2006.
- SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas- Métodos de Obtenção e Caracterização Química. *Ciência Rural*, vol. 31, p. 917-928, 2001.
- SALMAN, A. K. D.; SOARES, J. P. G.; SOUZA, J. P. Metodologias para avaliação de alimentos para ruminantes domésticos. Embrapa, Porto Velho-RO, 2010.

- SANAL, I.S.; GÜVENÇ, A.; SALGIN, U.; MEHMETOGLU, Ü; ÇALIMLI, A. Recycling of apricot pomace by supercritical CO₂ extraction. *Journal. of Supercritical Fluids*, vol. 32, p. 221–230, 2004.
- SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; RESENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, vol. 35, p. 1004-1010, 2012.
- SANTOS, M. F. R. F.; BORSCHIVER, S.; COUTO, M. A. P. G. Iniciativas para o uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias: a plataforma sucroquímica no mundo e no Brasil. Disponível em: <http://ecen.com/eee82/eee82p/biorefinarias.htm>. Acesso em 06/07/2016.
- SANTOS, R.M., SANTOS. A.O., SUSSUCHI, E.M., NASCIMENTO, J.S., LIMA, A.S., FREITAS, L.S. Pyrolysis of mangaba seed: production and characterization of bio-oil. *Bioresource Technology*. vol. 196, p. 43-48, 2015.
- SAYGIN, D.; GIELEN, D.J.; DRAECK, M.; WORRELL, E.; PATEL, M.K. Assessment of the technical and economic potentials of biomass use for the production of steam, chemicals and polymers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 40, p. 1153–1167, 2014.
- SEBASTIANY E.; REGO E. R.; VITAL M.J.S.; Avaliação do processo produtivo de polpas de frutas congeladas. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, vol. 69, p. 318-26, 2010.
- SELS, B.F.; DE VOS, D.E.; JACOBS, P.A. Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, vol. 43, p. 443-488, 2001.
- SEMBIRING, K. C.; RINALDIA, N.; SIMANUNGKALIT, S. P. Bio-oil from fast pyrolysis of empty fruit bunch at various temperature. *Energy Procedia*, vol. 65, p. 162–169, 2015.
- SHADANGI, K. P.; MOHANTY, K. Kinetic study and thermal analysis of the pyrolysis of non-edible oilseed powders by thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis. *Renewable Energy*, vol. 63, p. 337-344, 2014.
- SHENG, C.; AZEVEDO, J. L.T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*, vol. 28, p. 499-507, 2005.

SMIRNOVA, M. Y.; TOKTAREV, A. V.; AYUPOV, A. B.; ECHEVSKY, G. V. Sulfated alumina and zirconia in isobutane/butene alkylation and n-pentane isomerization: Catalysis, acidity, and surface sulfate species. *Catalysis Today*, vol. 152, p. 17–23, 2010.

SOUSA, M. S. B.; VIEIRA, L. M.; DA SILVA, M. DE J. M.; DE LIMA, A. Caracterização nutricional e compostos antioxidantes em resíduos de polpas de frutas tropicais. *Agrotec, Lavras*, vol. 35, p. 554-559, 2011.

SOUZA, H. A.; NATALE, W.; ROZANE, D. E. Avaliação agronômica da aplicação do resíduo da indústria processadora de goiabas em pomar comercial de goiabeiras. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, vol. 35, p. 969-979, 2011.

STEPHANIDIS, S.; NITSOS, C.; KALOGIANNIS, K.; ILIOPOULOU, E. F.; LAPPAS, A. A.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S. Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: Effect of hydrothermal pre-treatment of biomass. *Catalysis Today*, vol. 167, p. 37–4, 2011.

STICHERT, W.; SCHUTH, F.; KUBA, S.; KNOZINGER, H. Monoclinic and tetragonal high surface area sulfated zirconias in butane isomerization: CO adsorption and catalytic results. *Journal of Catalysis*, vol. 198, p. 277–285, 2001.

SUKIRAN, M. A.; KHEANG, L. S.; BAKAR, N. A.; MAY, C. Y. Production and characterization of bio-char from the pyrolysis of empty fruit bunches. *American Journal of Applied Sciences*, vol. 8, p. 984-988, 2011.

TANG, B.; XU, H.; XU, Z.; XU, C.; XU, Z.; LEI, P.; QIU, Y.; LIANG, J.; FENG, X. Conversion of agroindustrial residues for high poly(γ -glutamic acid) production by *Bacillus subtilis* NX-2 via solid-state fermentation. *Bioresource Technology*, vol. 181, p. 351-354, 2015.

TEIXEIRA, A. Z.; NASCIMENTO, M. M. F.; RODRIGUES, S. Á.; TRINDADE, J. L. F. Caracterização físico-química, bioconversão de resíduos agroindustriais e comparação entre métodos de inoculação. *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*, vol. 5, p. 450-457, 2011.

TEIXEIRA, V.; SOUSA, L.A. Catalytic upgrading of fats and vegetable oils for the production of fuels. *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-Fuels and Bio-Chemicals*, vol. 1, p. 67 - 92, 2013.

TORRI, I. D. V.; PAASIKALLIO, V.; FACCINI, C. S.; HUFF, R.; CARAMÃO, E. B.; SACON, V.; OASMAA, A.; ZINI, C. A. Bio-Oil production of softwood and hardwood forest industry residues through fast and intermediate pyrolysis and its chromatographic characterization. *Bioresource Technology*, vol. 200, p. 680–690, 2016.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresource Technology*, vol. 98, p. 22-28, 2007.

TSAI, W.T.; LEE, M.K.; CHANG, Y.M.; Fast Pyrolysis of Rice Straw, Sugarcane Bagasse and Coconut Shell in an Induction-Heating Reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.76, p. 230-237. 2006.

UÇAR, S.; KARAGOZ, S. The slow pyrolysis of pomegranate seeds: The effect of temperature on the product yields and bio-oil properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 84, p. 151-156, 2009.

UCAR, S.; OZKAN, A. R. Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake. *Bioresource Technology*, vol. 99, p. 8771-8776, 2008.

VAN SOEST, P. J. Development of a comprehensive system of feed analysis and its application to forage. *Journal of Animal Science*, vol. 26, p. 119-120, 1967.

VÁSQUEZ, M. P.; DA SILVA, J. N. C.; SOUZA JR. M. B.; PEREIRA JR. N.; Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 136, p. 141-153, 2007.

VAZ JR, S. Biorrefinarias: cenários e perspectivas biorrefinarias: cenários e perspectivas. Embrapa Agroenergia Brasília, DF, 2011.

VAZ JR., S. As biorrefinarias como oportunidade de agregar valor à biomassa. *Agroenergia em Revista*, vol. 4, p. 11-12, 2012.

- WAMPLER, T. P.; Introduction to pyrolysis-capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography*, vol. 842, p. 207-220, 1999.
- WANG, S.; GUO, Z.; CAI, Q., GUO, L. Catalytic conversion of carboxylic acids in bio-oil for liquid hydrocarbons production. *Biomass Bioenergy*, vol. 45, p. 138–143, 2012.
- WYMAN, C. E.; DALE, B. E.; ELANDER, R. T.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. R.; LEE, Y.Y. Comparative sugar recovery data from laboratory scale application of leading pretreatment technologies to corn stover. *Bioresource Technology*, vol. 96, p. 2026–2032, 2005.
- XU, C.; ARANCON, R. A. D.; LABIDID, J.; LUQUE, R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*, vol. 43, p. 7485-7500, 2014.
- YAMAN, S.; Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemicals feedstocks. *Energy Conversion and Management*, vol. 45, p.651-671, 2004.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C.; Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, vol. 86, p. 1781-1788, 2007.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; ZHENG, C.; LEE, D.H.; LIANG, D.T. In-Depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy and Fuels*, vol. 20, p. 388-393, 2006.
- YEBOAH, N.N. N.; SHEARER, C. R.; BURNS, S. E.; KURTIS, K. E. Characterization of biomass and high carbon content coal ash for productive reuse applications. *Fuel*, vol. 116, p. 438-447, 2014.
- YUNQUAN, Y.; HE'AN, L.; GANGSHENG, T.; SMITH, K.J.; THIAN, T.C.; Hydrodeoxygenation of phenolic model compounds over mos2 catalysts with different structures; *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 16, p. 733-739, 2008.
- ZHANG, M.; RESENDE, F. L. P.; MOUTSOGLU, A. Catalytic fast pyrolysis of aspen lignin via Py-GC/MS. *Fuel*, vol. 116, p. 358–369, 2014.
- ZHANG, ZHI-BO; LU, QIANG; YE, XIAO-NING; XIAO, LING-PING; DONG, CHANG-QING; LIU, YONG-QIAN. Selective production of phenolic-rich bio-oil from catalytic fast

pyrolysis of biomass: comparison of K_3PO_4 , K_2HPO_4 , and KH_2PO_4 . *BioResources*, vol. 9, p. 4050-4062, 2014.

ANEXO I

Tabela 1: Caracterização de compostos orgânicos identificados nos bio-óleos de semente de goiaba.

Nº	Fórmula	Ácidos *	Experimentos em reator de aço							Experimentos em reator de quartzo					
			I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI
1	C ₅ H ₁₂ O ₂ Si	ácido acético			X				X						
2	C ₆ H ₁₂ O ₃ Si	ácido oxopropanóico	X		X				X						
3	C ₇ H ₁₆ O ₂ Si	ácido metil propanóico	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X
4	C ₇ H ₁₆ O ₂ Si	ácido butanóico		X	X	X	X		X						
5	C ₈ H ₁₆ O ₂	ácido heptanóico							X						
6	C ₈ H ₁₆ O ₂ Si	ácido pentenóico	X	X	X	X	X	X		X	X		X	X	X
7	C ₈ H ₁₆ O ₃ Si	ácido oxopentanóico	X		X	X									
8	C ₈ H ₁₈ O ₂ Si	ácido metil butanóico	X	X	X	X	X	X	X	X			X		X
9	C ₈ H ₁₈ O ₂ Si	ácido pentanóico	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X
10	C ₈ H ₁₈ O ₃ Si ₂	ácido oxoetanoico							X						
11	C ₉ H ₁₈ O ₄	ácido propanóico		X	X										
12	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si	ácido metil pentanóico	X			X									
13	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si	ácido hexanóico	X	X	X	X	X	X	X	X			X	X	X
14	C ₉ H ₂₀ O ₄ Si ₂	ácido propanodióico	X	X	X	X	X		X						
15	C ₉ H ₂₂ O ₂ Si	ácido hexadienóico							X	X					
16	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ Si	ácido benzoico	X		X	X	X	X		X	X	X	X	X	X
17	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ Si	ácido benzenoacético			X	X									
18	C ₁₁ H ₂₂ O ₄ Si	ácido metil maleico	X		X										
19	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	ácido octanóico	X	X	X	X	X	X	X			X	X		X
20	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ Si	ácido benzeno propanóico	X								X				
21	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ Si	ácido metoxi benzóico			X										
22	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ Si	ácido metil benzóico	X												
23	C ₁₂ H ₂₆ O ₂ Si	ácido nonanóico	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
24	C ₁₃ H ₂₈ O ₂ Si	ácido decanóico	X	X	X	X	X	X	X	X	X			X	
25	C ₁₄ H ₂₈ O ₂ Si	ácido undecanóico	X	X	X	X	X	X							
26	C ₁₅ H ₃₂ O ₂ Si	ácido dodecanóico		X				X	X	X					

27	C ₁₇ H ₂₈ O ₂ Si	ácido fenil octanóico	x	x	x	x	x		x	x		x	x	x	
28	C ₁₇ H ₃₆ O ₂ Si	ácido tetradecanóico	x	x	x	x	x	x	x	x	x			x	x
29	C ₁₉ H ₃₆ O ₂ Si	ácido hexadecadienóico				x	x			x	x		x		x
30	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	ácido hexadecanóico	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
31	C ₂₁ H ₄₀ O ₂ Si	ácido octadecadienóico	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
32	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	ácido octadecenóico	x	x	x	x	x	x	x						x
33	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	ácido octadecanóico	x	x	x	x	x	x	x	x	x				
34	C ₂₃ H ₄₈ O ₂ Si	ácido eicosanóico	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
35	C ₂₅ H ₅₂ O ₂ Si	ácido docosanóico	x	x	x	x	x								
36	C ₂₇ H ₅₆ O ₂ Si ₂	ácido tetracosanóico		x	x	x	x								

(*) detectado como derivado silano (TMS)

Hidrocarbonetos			Experimentos em reator de aço							Experimentos em reator de quartzto					
Nº	Fórmula	Nome	I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI
1	C ₆ H ₁₄	C2 butano						x							
2	C ₆ H ₁₂	hexeno						x							
3	C ₈ H ₁₄	cicloocteno						x							
4	C ₈ H ₁₆	C2 hexano							x						
5	C ₁₀ H ₁₄	C4 benzeno	x	x	x	x		x	x						
6	C ₁₁ H ₁₆	C5 benzeno	x		x	x	x	x	x						
7	C ₁₁ H ₁₈	undecenino						x							
8	C ₁₁ H ₂₀	undecino						x							
9	C ₁₂ H ₁₈	C6 benzeno		x			x								
10	C ₁₂ H ₂₂	dodecino							x						
11	C ₁₂ H ₂₄	dodeceno	x												
12	C ₁₃ H ₂₀	C7 benzeno	x		x	x	x	x	x						
13	C ₁₄ H ₂₆	tetradecino	x							x	x		x		
14	C ₁₄ H ₃₀	tetradecano	x	x		x	x	x							
15	C ₁₄ H ₂₈	tetradeceno					x	x							
16	C ₁₄ H ₂₈	C8 ciclohexano					x								

Açúcar			Experimentos em reator de aço							Experimentos em reator de quartzo					
Nº	Fórmula	Nome	I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI
1	C ₁₅ H ₃₄ O ₅ Si ₃	levoglucosano	x	x	x	x	x			x		x	x	x	x

Cetonas			Experimentos em reator de aço							Experimentos em reator de quartzto					
Nº	Fórmula	Nome	I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI
1	C ₅ H ₈ O ₂	pentanodiona	x		x	x									
2	C ₆ H ₈ O	ciclo pentenona	x	x	x	x	x	x	x	x					
3	C ₆ H ₁₂ O	pentanona	x							x	x				
4	C ₆ H ₁₂ O	dimetil butanona		x	x	x	x			x	x		x	x	x
5	C ₇ H ₁₀ O	dimetil ciclo pentanona	x	x	x					x	x		x	x	x
6	C ₈ H ₁₂ O	metil furanil etanona	x			x		x							
7	C ₈ H ₁₄ O	metil heptenona	x												
8	C ₈ H ₁₄ O	dimetil hexanona		x	x	x	x		x						
9	C ₈ H ₁₈ O	metil butanona			x		x								
10	C ₉ H ₁₄ O	ciclo hexanona							x						
11	C ₁₅ H ₁₄ O	difenil propanona			x										

Ésteres			Experimentos em reator de aço							Experimentos em reator de quartzto					
Nº	Fórmula	Nome	I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI
1	C ₉ H ₁₈ O ₂	octanoato de metila	x	x	x	x	x	x	x						
2	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	ciclohexil propil oxalato							x						
3	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	undecanoato de metila		x	x		x	x	x						
4	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	hexadecenoato de metila				x		x	x						
5	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	hexadecanoato de metila	x	x	x	x	x	x	x						
6	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	linoleato de metila	x	x	x	x	x	x	x			x		x	
7	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	oleato de metila	x	x	x	x	x	x	x						
8	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	estearato de metila	x	x	x	x	x	x	x						
9	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	oleato de etila		x	x						x				
10	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	linoleato de isopropila						x	x						

Éteres			Experimentos em reator de aço							Experimentos em reator de quartzto					
Nº	Fórmula	Nome	I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI
1	C ₆ H ₁₄ O	metoxi pentano		x	x										
2	C ₈ H ₁₀ O ₂	metil etoxi benzeno						x		x		x	x	x	x
3	C ₉ H ₁₂ O ₂	dimetoxi tolueno	x	x		x	x	x	x	x	x	x		x	
4	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	etil hexil acetal	x												

Nitrogenados			Experimentos em reator de aço							Experimentos em reator de quartzto					
Nº	Fórmula	Nome	I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI
1	C ₅ H ₇ NO ₂	metil succinimida		x			x				x				
2	C ₇ H ₁₂ N ₂	tetrametil pirazol	x		x										
3	C ₈ H ₁₅ N	metano nitrila		x											
4	C ₉ H ₉ NO	furano metil pirrol				x	x								
5	C ₁₁ H ₁₅ NSi	indol							x						
6	C ₁₂ H ₁₇ NSi	metil indol		x	x			x	x						
7	C ₁₆ H ₂₉ N	hexadeceno nitrila					x								
8	C ₁₈ H ₃₁ N	octadecinenitrile						x	x						
9	C ₁₈ H ₃₃ N	hexadecano nitrila		x											
10	C ₁₈ H ₃₅ N	octadecano nitrila		x	x										

Álcoois			Experimentos em reator de aço							Experimentos em reator de quartzto					
Nº	Fórmula	Nome	I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI
1	C ₈ H ₁₈ O	octanol				x		x							
2	C ₈ H ₁₈ OSi	metil butanona			x		x								
3	C ₈ H ₂₀ OSi	dimetilpropanol	x						x						x
4	C ₈ H ₂₂ O ₂ Si ₂	etileno glicol	x		x	x		x	x						
5	C ₈ H ₂₀ OSi	metilbutanol	x												
6	C ₁₀ H ₂₀ O	ciclodecanol		x											

7	C ₁₀ H ₂₀ OSi	metil ciclohexanol	x	x												
8	C ₁₀ H ₂₆ O ₂ Si ₂	butanodiol														x
9	C ₁₁ H ₂₂ OSi	dimetil ciclohexanol	x	x	x	x	x						x	x	x	x
10	C ₁₁ H ₂₄ O ₂	undecanediol		x												
11	C ₁₂ H ₂₆ O	dodecanol		x	x			x								
12	C ₁₂ H ₃₂ O ₃ Si ₃	glicerol								x	x					
13	C ₁₃ H ₂₄ O	tridecinol					x									
14	C ₁₃ H ₃₀ OSi	etil octanol	x													
15	C ₁₄ H ₂₆ O	tetradecadienol								x	x					
16	C ₁₄ H ₃₀ O	heptadecanol		x												
17	C ₁₅ H ₃₀ O	pentadecenol								x						
18	C ₁₅ H ₃₀ O ₂ Si ₂	dimetil metileno pentanodiol				x										
19	C ₁₆ H ₃₄ O	hexadecanol								x						
20	C ₂₀ H ₂₆ OSi	difenil pentenol	x	x	x	x	x									
21	C ₂₅ H ₅₄ O ₄ Si ₂	monopalmitina	x	x	x					x						
22	C ₂₆ H ₅₄ O	hexacosanol		x												
23	C ₂₇ H ₅₄ O ₄ Si ₂	monolinoleina														x
24	C ₂₇ H ₅₆ O ₄ Si ₂	monooleina					x	x								x
25	C ₂₇ H ₅₈ O ₄ Si ₂	moestearina					x	x								

Fitosteróis			Experimentos em reator de aço							Experimentos em reator de quartzo					
Nº	Fórmula	Nome	I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI
1	C ₂₉ H ₅₀ O	sitosterol	x	x	x	x	x	x	x	x			x	x	x
2	C ₃₀ H ₅₄ OSi	estigmaterol		x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x

Fenóis			Experimentos em reator de aço							Experimentos em reator de quartzo					
Nº	Fórmula	Nome	I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI
1	C ₉ H ₁₄ OSi	fenol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2	C ₁₀ H ₁₆ OSi	metil fenol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

3	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ Si	metoxi fenol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
4	C ₁₁ H ₁₈ OSi	dimetil fenol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
5	C ₁₁ H ₁₈ OSi	etoxi fenol	x			x	x								
6	C ₁₂ H ₂₀ OSi	isopropil fenol							x						
7	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	benzenodiol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
8	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si	metoxi propenil fenol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
9	C ₁₃ H ₂₂ OSi	metil propil fenol							x						
10	C ₁₃ H ₂₄ O ₂ Si ₂	metil benzenediol	x	x	x	x	x	x	x	x					
11	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ Si ₂	hidroxifenil etanol		x	x	x	x		x						

Mista			Experimentos em reator de aço							Experimentos em reator de quartzto					
Nº	Fórmula	Nome	I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI
1	C ₅ H ₈ O ₃	oxi propil acetato		x		x	x	x							
2	C ₅ H ₆ N ₂ O	etil imidazol etanona	x	x				x							
3	C ₆ H ₆ O ₃	metil furoato				x						x			
4	C ₆ H ₈ O ₂	dihidro dimetil furanona				x									
5	C ₆ H ₁₀ O ₂	metil furfural				x									
6	C ₆ H ₁₀ O ₃	pentanodiona		x			x								
7	C ₆ H ₁₂ O ₃ Si	metil hidroxi metil butanoato	x		x					x					
8	C ₇ H ₈ O ₂	acetil metil furano	x	x	x		x			x	x	x	x	x	x
9	C ₇ H ₁₉ NOSi	dimetil amina etoxi							x						
10	C ₈ H ₁₄ O ₃	anidrido butanoico						x	x						
11	C ₈ H ₁₄ O ₂ Si	metoxi furano	x		x	x	x	x	x	x	x	x		x	
12	C ₈ H ₁₈ O ₂ Si	tetrahidro furfural	x					x		x	x		x	x	x
13	C ₈ H ₁₆ O ₂ Si	metoxi etoxi				x									
14	C ₉ H ₁₃ NO ₃ Si	nitrofenol	x	x	x	x	x	x	x			x			
15	C ₉ H ₂₂ O ₂ Si	metoxi pentoxi	x		x	x	x								
16	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	metil fenoxipropianato					x			x					

17	C ₁₀ H ₁₂ N ₂	metil indol	x	x	x	x										
18	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ Si	vanilina	x	x				x	x							
19	C ₁₀ H ₂₄ O ₃ Si ₂	ácido propanodioico													x	
20	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	ácido propenil benzeno acético éster					x									
21	C ₁₁ H ₁₆ OSi	fenil acetil						x								
22	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ Si	metoxi oxi benzaldeido	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
23	C ₁₁ H ₂₁ NO ₂ Si	metoxi oxi benzeno etanoamina	x	x	x	x	x									
24	C ₁₁ H ₂₆ O ₃ Si ₂	ácido hidroxil valérico					x									
25	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ Si	ácido benzeno propanoico		x	x	x	x						x			
26	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ Si	metil metoxi oxi benzoato				x							x	x		
27	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ Si	dimetoxi oxi benzaldeido	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x		
28	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	benzenodiol					x				x	x				
29	C ₁₂ H ₂₄ O ₄ Si	metil butil malonato de metila				x	x									
30	C ₁₃ H ₁₄ O ₃	benzil oxi metil furanona				x										
31	C ₁₃ H ₂₀ O ₃ Si	ácido mandelico etil éster						x	x							
32	C ₁₃ H ₂₀ O ₄ Si	ácido metoxi oxi benzenoacetico	x	x	x	x	x	x	x			x		x		
33	C ₁₃ H ₂₀ O ₄ Si	ácido metoxi oxi benzenoacetico	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x			x
34	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ Si ₂	ácido vanílico						x	x	x	x					
35	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ Si ₂	ácido salicílico		x		x	x	x	x							x
36	C ₁₄ H ₂₂ O ₄ Si	ácido metoxi mandelico etil éster	x		x	x	x									
37	C ₁₅ H ₂₄ O ₅ Si ₂	ácido metileno dioxil mandelico				x										
38	C ₁₅ H ₂₆ O ₄ Si ₂	ácido metoxi oxi benzenoacetico	x	x			x	x	x							
39	C ₁₆ H ₂₈ O ₅ Si ₂	ácido dimetoxi mandelico	x													

40	C ₁₆ H ₂₈ O ₄ Si ₂	ácido metil bis oxi benzeno acético éster	x			x	x		
41	C ₁₆ H ₂₈ O ₅ Si ₂	ácido dimetoxi mandelico				x			x
42	C ₁₇ H ₃₀ O ₅ Si ₂	metil vanilactato				x			x
43	C ₁₈ H ₂₀ O ₂ Si	bis hidroxil fenil propano			x				
44	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	ácido dihidroxil metil éster			x				
45	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	octadecadienil oxi etanol		x	x			x	x
46	C ₂₇ H ₅₆ O ₄ Si ₂	oleil glicerol	x	x	x	x	x		x
47	C ₃₁ H ₅₆ O ₂ Si	tocoferol				x	x		

ANEXO II

Figura 1: Comparação entre os espectros do fenol e ácido x padrões e analitos na amostra de bio-óleo.

